



Carlos Guilherme Dias Nunes Alegre **Otimização do processo de síntese de YbAG:Er:Mo pelo método de SCS para a utilização em termometria remota**



Carlos Guilherme Dias Nunes Alegre **Otimização do processo de síntese de YbAG:Er:Mo pelo método de SCS para a utilização em termometria remota**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Doutor Luís Miguel Rino Cerveira da Silva, professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e sob a co-coorientação científica do Doutor Nuno Miguel Freitas Ferreira, investigador do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho a toda a minha família, amigos e especialmente à minha mãe, avô e ao Jorge por todos os ensinamentos e apoio dado.

o júri

Presidente

Professor Manuel Almeida Valente

Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Vogal – Arguente

Professora Doutora Maria Fátima Guimarães Cerqueira

Professora Auxiliar do Departamento de Física da Escola de Ciências da Universidade do Minho

Vogal – Orientador

Professor Doutor Luís Miguel Rino Cerveira da Silva

Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

O presente estudo foi realizado no âmbito do Projeto **Smart Green Homes** [POCI-01-0247-FEDER-007678], desenvolvido em co-promoção entre a **Bosch Termotecnologia S.A.** e a **Universidade de Aveiro**. É financiado pelo Portugal 2020, no âmbito do Programa Operacional Competitividade e Internacionalização, e pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional.

Quero deixar uma grande palavra de agradecimento ao meu orientador, o Professor Doutor Luis Rino por todo o seu incansável esforço, tempo disponibilizado e ensinamentos na orientação desta tese. Destacando todas as horas de esforço na ajuda da formulação deste documento. Também deixar uma palavra de agradecimento ao meu coorientador Professor Doutor Nuno Ferreira por todo o apoio dado.

Quero dar um grande agradecimento ao Roberto Costa por todo o apoio laboratorial inicial e ensinamentos. À Maria Relvas por toda ajuda laboratorial.

E por fim, agradecer à minha família e amigos por todo o suporte.

palavras-chave

YbAG, érbio, molibdénio, itérbio, upconversion, FIR, termometria remota, SCS.

resumo

Este trabalho teve como objetivo o estudo e otimização dos principais parâmetros influenciadores do processo de síntese da granada de itérbio e alumínio (YbAG) codopada com érbio e molibdénio usando o método de autocombustão em solução (SCS). O estudo de otimização consistiu na variação controlada de parâmetros como a homogeneidade da solução, formas de aquecimento e os processos de tratamento térmico de forma a identificar o processo que produziu as amostras com a melhor emissão upconversion. Posteriormente com o objetivo de entender a diferença estrutural entre as amostras com boa e má emissão foi usada a técnica de difração de raios-X.

Numa segunda fase foi feita uma caracterização termo-ótica da melhor amostra com o objetivo de estudar o seu comportamento como sensor de temperatura, com base no método da razão das intensidades de emissão de dois níveis energéticos termicamente acoplados.

Como resultado deste estudo desenvolveu-se uma metodologia de síntese por SCS que permitiu aumentar a intensidade da emissão estudada de forma reprodutível. O material sintetizado permitiu ainda aumentar a sensibilidade da medida da temperatura, pelo método referido, ainda que numa gama de temperaturas mais estreita, relativamente ao reportado num trabalho anterior sobre o mesmo material/processo de síntese. Verificou-se ainda que, devido ao processo de síntese desenvolvido, o material não apresentava uma fase pura de YbAG:Er:Mo.

keywords

YbAG, erbium, molybdenum, ytterbium, upconversion, FIR, remote thermometry, SCS.

abstract

This thesis had to propose the study and optimization of the main parameters that influence the synthesis process of ytterbium and aluminum garnet (YbAG) codoped with erbium and molybdenum using a method of auto combustion in solution (SCS). The optimization study consisted in a controlled variation of parameters as the homogeneity of the solution, ways of heating and processes of thermal treatment in a way to identify the process that generated samples with the best upconversion. Posteriorly, with the intent of understanding the structural difference between the samples with good and bad emission, it was used the technique of X-ray diffraction.

In the second phase it was made a thermo-optic characterization of the best sample with the purpose of studying its behavior as a sensor at temperature, based on the ratio of the emission intensities of two thermally coupled energy levels. As a result of those study, the synthesis methodology by scs was developed, which allowed to increase the intensity of the studied emission in a reproducible way. The synthesized material also allowed to increase the sensitivity of the temperature measurement by the above method, albeit at a narrower temperature range, than that reported in prior work on the same material/synthesis process. It was further found that, due to the developed synthesis process, the material did not have a pure YbAG: Er: Mo phase.

Conteúdo

LISTA DE ACRÓNIMOS	II
LISTA DE FIGURAS.....	IV
LISTA DE TABELAS.....	VI
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. <i>Motivação para este estudo.....</i>	<i>1</i>
1.2. <i>Objetivos e estrutura.....</i>	<i>2</i>
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	3
2.1. <i>Mecanismos de emissão por up-conversion em matrizes dopadas com iões trivalentes de Terras Raras.....</i>	<i>3</i>
2.1.1. Iões Lantanídeos (Ln^{3+})	4
2.1.2. Mecanismos de emissão/ Processos de transferência de energia	5
2.1.3. A natureza não linear e eficiência da UCL	7
2.1.4. Emissão dos Iões lantanídeos inseridos em matrizes hospedeiras.....	7
2.1.4.1. Matriz Hospedeira	8
2.1.4.2. Ativadores	8
2.1.4.3. Sensibilizador	9
2.1.5. Modelação da emissão	10
2.1.5.1. Alteração das distâncias entre sensibilizador e ativador	11
2.1.5.2. Introdução de níveis de energia externos	12
2.1.5.3. Regulação dos processos dinâmicos das transições de UC	14
2.2. <i>O método FIR aplicado à termometria.....</i>	<i>14</i>
2.3. <i>Fundamentos da síntese por autocombustão em solução: SCS.....</i>	<i>17</i>
2.3.1. Síntese por autocombustão em solução	18
2.3.2. Temperatura de reação	19
2.3.3. Coeficiente estequiométrico	19
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS.....	21
3.1. <i>Síntese de YbAG:Er:Mo por SCS.....</i>	<i>21</i>
3.1.1. Características da síntese	21
3.1.2. Descrição da síntese	22
3.2. <i>Caracterização estrutural.....</i>	<i>24</i>
3.2.1. DRX-Difração por raios-X.....	24
3.3. <i>Caracterização ótica e térmica.....</i>	<i>25</i>

3.3.1. Comparação de intensidades de UCL.....	25
3.3.2. Estudo com a densidade de excitação	26
3.3.3. Temperatura local vs UCL.....	27
4. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE.....	28
4.1. <i>Processos de UC em YbAG:Er:Mo</i>	28
4.2. <i>Efeitos da homogeneização, aquecimento e tratamento térmico na UCL</i>	30
4.2.1. Tipo de aquecimento na placa térmica	30
4.2.2. Homogeneização e ignição da reação	32
4.2.3. Variação de parâmetros do tratamento térmico.	33
4.3. <i>Caracterização estrutural das amostras</i>	35
5. CARACTERIZAÇÃO TERMOMÉTRICA.....	37
5.1. <i>Origem da UCL observada</i>	37
5.2. <i>Efeito da densidade de excitação na temperatura local induzida.</i>	39
5.3. <i>Dependência da UCL com a temperatura</i>	40
5.4. <i>Características termométricas</i>	42
5.4.1. Ensaio de histerese térmica	43
5.4.2. Ensaio de reprodutibilidade.....	44
6. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS.....	46
BIBLIOGRAFIA	48

Lista de Acrónimos

CR	Relaxamento cruzado (<i>Cross Relaxation</i>)
CSU	<i>Upconversion</i> por sensibilização cooperativa (<i>Cooperative Sensitization Upconversion</i>)
CT	Transferência de carga (<i>Charge Transfer</i>)
DC	<i>Down Conversion</i>
DRX	Difração de raio-X (<i>X-ray Diffraction</i>)
DS	<i>Down Shifting</i>
EMU	<i>Upconversion</i> mediada por migração de energia (<i>Energy Migration-mediated Upconversion</i>)
ESA	Absorção com origem no estado excitado (<i>Excited State Absorption</i>)
ET	Transfência de energia (<i>Energy Transfer</i>)
ETU	Transferência de energia por <i>upconversion</i> (<i>Energy Transfer Upconversion</i>)
FIR	Razão de intensidades de fluorescência (<i>Fluorescence Intensity Ratio</i>)
FWHM	Largura a meia altura (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
GSA/GS	Absorção a partir do estado fundamental (<i>Ground State Absorption</i>)
HESET	Trnasferência de energia entre estados excitados de elevada energia (<i>High Excited State Energy Transfer</i>)
IV	Infravermelho
Ln³⁺	Iões lantanídeos triplamente ionizados (<i>Triply-ionized Lanthanides Ions</i>)
LSPR	Ressonância de plasmões de superfície localizados (<i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>)
PA	Avalanche de fótons (<i>Photon Avalanche</i>)
QC	Conversão de energia por emissão em cascata (<i>Quantum Cutting</i>)
SCS	Síntese por autocombustão em solução (<i>Solution Combustion Synthesis</i>)
SHG	Geração de segundo harmônico (<i>Second-harmonic Generation</i>)
SHS	Síntese auto-propagante a elevada temperatura (<i>Self-propagating High Temperature Synthesis</i>)

SNR	Razão sinal/ruído (<i>Signal-to-Noise Ratio</i>)
STPA	Absorção simultânea de dois fótons (<i>Simultaneous Two-photon Absorption</i>)
TCL	Níveis termicamente acoplados (<i>Thermal Couple Level</i>)
TM	Metais de transição (<i>Transition Metal</i>)
TPA	Absorção consecutiva de dois fótons (<i>Two Photon Absorption</i>)
UC	Emissão de fótons com energia superior de excitação (<i>Upconversion</i>)
UCL	Luminescência por UpConversion (<i>Luminescence UpConversion</i>)
XRPD	Difração de raio-X de pós (<i>X-ray Powder Diffraction</i>)

Lista de Figuras

Figura 1- (i) Níveis de energias de vários iões Ln^{3+} e identificação dos melhores níveis para UC. (ii) Principais transições utilizadas em termometria ótica. Imagens retiradas de [1], [8].....	4
Figura 2 - Processos de Up conversion e as suas respetivas eficiências. a) ETU; b) ESA e c) CSU	5
Figura 3- Diagrama de energia de materiais codopados com Er^{3+} e Yb^{3+} . Imagem retirada de [10], [11].	6
Figura 4- Níveis de energia e o esquema de UC, com as linhas de emissão e excitação o ião Er^{3+} quando sensibilizado por Yb^{3+} . As setas grossas e contínuas representam processos radiativos, as onduladas e tracejadas os processos não radioativos e as setas mais finas e contínuas os processos de transferência de energia não radiativos. Imagem adaptada de [13].	10
Figura 5- Resultado da modelação da emissão de nanocristais baseados em NaYbF_4 quando dopados com um ou mais iões Ln^{3+} . Nas figuras os espectros de emissão em UC e as respetivas fotos das cuvets com a solução quando excitadas com um laser 980 nm. (i) NaYbF_4 : 2%Er; (ii) NaYbF_4 : 2%Tm; (iii) NaYbF_4 : 2%Ho; (iv) NaYbF_4 : 1%Tm,1%Ho; (v) NaYbF_4 : 1%Er,1%Tm; (vi) NaYbF_4 :1%Er,1%H [8].	12
Figura 6- Ilustração da técnica de termometria ótica em fósforos. Imagem adaptada de [1].	15
Figura 7- Sensibilidade em função da temperatura para diversos materiais e tabela de comparação de diversos parâmetros de caracterização dos materiais com maior sensibilidade (à temperatura ambiente). Imagem adaptada de [18].	17
Figura 8- (i) Simulação da temperatura adiabática em função da razão combustíveis/oxidantes para a síntese YbAG:Er:Mo pela técnica SCS. (ii) Simulação da libertação de gases total em função da razão combustíveis/oxidantes. Baseado em [31].	22
Figura 9- Esquema da produção dos pós de YbAG:Er:Mo pelo método SCS com tratamento térmico. Esquema adaptado de [28], [31], [33].	24
Figura 10 – Montagem experimental usada para medir a emissão de UCL, para comparação entre amostras.	26
Figura 11- Esquema da montagem do estudo da densidade de excitação.	27
Figura 12- Esquema da montagem do estudo da temperatura local vs UCL, na gama de temperaturas dos 80 aos 815K.	27
Figura 13 - Diagrama dos processos e níveis de energia das emissões UC do (i) YbAG:Er e (ii) YbAG:Er:Mo quando excitado nos 980 nm. Imagem retirada de [35]. Onde ET é a energia transferida, GSA é a absorção a partir do estado fundamental, CR é o relaxamento cruzado e ESA é a absorção com origem no estado excitado.	29
Figura 14- Modelo da estrutura do cristal YbAG:Er:Mo projetado ao longo da direcção [111]. Imagem adaptada de [6].	30
Figura 15- Espectros de intensidade UC em função do comprimento de onda referentes aos modos de aquecimento usados na placa térmica. No gráfico de barras compara-se a área integrada das várias amostras.	31
Figura 16- Tipos de uniformização de aquecimento utilizados na placa térmica. (i) cadinho em contato com resistências térmicas. (ii) cadinho apenas sobreposto sobre um bloco de cobre. (iii) cadinho envolvido por um cilindro oco de cobre.	31

Figura 17- Diagrama dos diferentes modos de homogeneização e ignição da reação a que as amostras foram submetidas e suas respectivas classificações.....	32
Figura 18- Espectros de intensidade UC em função do comprimento de onda, referentes a diferentes modos de homogeneização e ignição da reação. No gráfico de barras compara-se a área integrada das várias amostras.....	32
Figura 19 - Espectros de intensidade UC em função do comprimento de onda, referentes à variação da temperatura do tratamento térmico. No gráfico de barras compara-se a área integrada das várias amostras. Apresenta-se ainda o diagrama representativo das rampas usadas no tratamento térmico.....	34
Figura 20- Espectros de intensidade UC em função do comprimento de onda, referentes a (i) tempo do tratamento térmico e (ii) à quantidade de pó colocada no cadinho para o tratamento térmico. No gráfico de barras compara-se a área integrada das várias amostras.....	34
Figura 21- Difractogramas do pó YbAG:Er:Mo, para amostras com diferentes intensidades de UCL.	35
Figura 22 - Espectros da intensidade de UCL com variação da densidade de excitação para a temperatura ambiente (i) e baixa temperatura (ii).	38
Figura 23 - Regressão linear do logaritmo da intensidade de UC em função do logaritmo da densidade de excitação para baixa temperatura (i) e para a temperatura ambiente (ii).....	39
Figura 24- FIR em função do tempo de exposição para diferentes intensidades de excitação, obtido á temperatura ambiente.....	40
Figura 25- Espectros de emissão UC verde a diferentes temperaturas.	41
Figura 26- (i) Intensidade das emissões $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ em função da temperatura (ii) Intensidade total da emissão verde ($^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$) em função da temperatura e curva de ajuste aos dados experimentais dfada pela equação 5.1	41
Figura 27 – (i) FIR da emissão UC verde ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) em função da temperatura na gama dos 100 aos 620K e (ii) variação da sensibilidade com a temperatura.....	43
Figura 28- Análise do comportamento do FIR na subida e descida de temperaturas. (i) Gama de altas temperaturas; (ii) Gama de baixas temperaturas.	44
Figura 29- Regressão linear do logaritmo da intensidade de UC em função do logaritmo da densidade de excitação da nova amostra para a temperatura ambiente (i) e baixa temperatura (ii).	44
Figura 30- FIR da emissão UC verde ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) em função da temperatura para 3 amostras produzidas sobre as mesmas condições.	45

Lista de Tabelas

Tabela 1- Características da emissão UC em matriz hospedeiras dopadas com metais de transição [16].	13
Tabela 2 – Peso em gramas de cada reagente usado na síntese.....	22
Tabela 3- Parâmetros de rede, tamanhos de cristalite e tensão interna para as diferentes amostras.	36

1. Introdução

1.1. Motivação para este estudo

A temperatura é um parâmetro chave no estudo das propriedades físicas e químicas dos materiais. A medição da temperatura pode ser feita remotamente ou por contacto. Os sensores de medição de temperatura mais utilizados e difundidos são os de contacto, uma vez que apresentam uma grande praticidade e uma boa relação preço/qualidade [1]. Dentro deles podemos destacar termopares, termístores, termómetros líquidos, termoresistivos, entre outros. Apesar de apresentarem bastantes benefícios os termómetros convencionais apresentam limitações no seu uso em ambientes com condições extremas e em locais de difícil acesso, como estações de alta tensão, refinarias de petróleo, minas, na nanotecnologia, entre outros. Por isso, a medição de temperatura de forma precisa nesses casos é uma tarefa desafiadora. Para ultrapassar essas dificuldades foi desenvolvido o sensoriamento ótico de temperatura, sendo este sensoriamento remoto reconhecido como uma solução promissora [2].

Dentro dos sensores óticos existentes, os desenvolvidos com base na técnica da razão de intensidades de fluorescência (FIR) têm atraído a atenção devido à reduzida dependência das condições de medição sem abdicar de uma elevada resolução e precisão. A técnica FIR é independente das perdas de fluorescência e das flutuações das intensidades de excitação. Em resumo, o FIR é a razão de intensidade de emissão de dois níveis que se encontram termicamente acoplados, onde a população segue uma distribuição de Boltzmann.

A emissão por *upconversion* (UC) refere-se a processos óticos não lineares que são caracterizados pela absorção sucessiva de dois ou mais fótons, seguindo-se de uma emissão de radiação com maior energia que a fonte de excitação. A utilização de materiais dopados com terras raras para o processo de UC é uma abordagem muito popular para a realização da medição FIR. O processo UC destaca-se pela sua acessibilidade, uma vez que pode ser obtido por díodos de radiação infravermelho que possuem baixo custo comercial [3].

Dentro dos iões terras raras o Er^{3+} mostrou ser dos ativadores mais atrativos, uma vez que permite simultaneamente emissões na gama do verde, vermelho e violeta quando estimulado na gama dos infravermelhos. Em 1960, Azuel provou que a eficiência ótica do Er^{3+} sofria um aumento significativo quando este era sensibilizado por os iões Yb^{3+} ou Tm^{3+} . Apesar de descoberto há mais de 40 anos, os sistemas $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ continuam a ser os pares mais utilizados nos materiais para obter emissão por UC [3], [4], [5].

Estudos mais recente mostram que a incorporação do Mo nos sistemas anteriormente referidos induz um aumento considerável na eficiência da emissão verde e violeta. Esta melhoria da eficiência de emissão deve-se as novas vias de transferência de energia criadas, e também à diminuição da quantidade de processos não radiativos [3], [6].

Ao longo dos anos os investigadores têm vindo a testar varias combinações dos parâmetros dos materiais UC de forma a melhorar sua emissão. Essa melhoria tem em vista o uso destes materiais no meio industrial.

1.2. Objetivos e estrutura

O principal objetivo deste trabalho foi a otimização da eficiência do processo de síntese, pela técnica de SCS (síntese por autocombustão em solução), do YbAG:Er:Mo de modo a que seja possível a sua utilização como sensor de temperatura local com detecção remota. Para alcançar esse objetivo foi necessário estudar vários parâmetros envolvidos no processo de síntese do fosforo YbAG codopado com Er e Mo, com o objetivo de criar uma forma padronizada de produzir o material em questão. Para aferir a qualidade das várias amostras produzidas, variando os parâmetros de síntese, será comparada a emissão dos estados termicamente acoplados, a partir dos quais é possível pela técnica de FIR, obter a temperatura local. Uma vez obtido o melhor método de produção de amostras será feita uma caracterização das suas propriedades óticas, da sua repetibilidade e uma calibração pela técnica FIR com o objetivo de estudar a sua aplicabilidade enquanto sensor de temperatura.

No capítulo 2 deste documento serão apresentados os fundamentos teóricos necessários para uma melhor compreensão da emissão por UC, da técnica FIR e da técnica de autocombustão quando aplicadas ao fosforo YbAG:Er:Mo. No capítulo 3 estão descritos os aparatos experimentais utilizados na caracterização e a formulação de síntese das amostras. No capítulo 4 serão apresentados os passos realizados para otimizar as condições de sínteses usadas. Para isso será feita uma comparação da emissão de UC de luminescência e a caracterização estrutural das amostras. No capítulo 5 serão apresentados os estudos de caracterização ótica e calibração termométrica da melhor amostra com base no estudo feito no capítulo anterior, bem como alguns ensaios preliminares de reprodutibilidade. Por fim, no capítulo 6 serão apresentadas as principais conclusões deste estudo e sugeridos possíveis desenvolvimentos futuros.

2. Fundamentos teóricos

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos necessários para entender a emissão por UC, bem como os conceitos da técnica da razão de intensidades de fluorescência FIR (*Fluorescence Intensity Ratio*) aplicada à medição da temperatura local.

2.1. Mecanismos de emissão por up-conversion em matrizes dopadas com íons trivalentes de Terras Raras

A radiação eletromagnética emitida por um material deve-se a dois mecanismos distintos, emissão térmica ou luminescência. No processo de luminescência os estados eletrônicos excitados são despovoados, dando origem à emissão de fótons, quando esse despovoamento se deve a uma transição para um nível de menor energia. Um dos casos particulares desse fenômeno é a chamada fotoluminescência, onde a excitação acontece devido à absorção de fótons.

Materiais ditos luminescentes, têm a capacidade de converter radiação eletromagnética de diversos comprimentos de onda em radiação visível, ou luz. Os materiais luminescentes desempenham um papel muito importante em diversas tecnologias, como por exemplos nos displays, amplificadores de comunicação ótica, lâmpadas, lasers de estado sólido entre outras. Dependendo das posições relativas da banda de excitação e de emissão, os materiais luminescentes podem ser divididos em dois grupos: materiais com luminescência de Stokes e anti-Stokes. Na maioria dos materiais luminescentes o espectro de emissão localiza-se a maiores comprimentos de onda quando comparado com o espectro de excitação. Ou seja, a energia do fóton de excitação é maior que o fóton de emissão. Materiais onde esta situação é verificada são do tipo Stokes. Neste processo a conversão para menores energias é conhecido por DownShifting (DS). A emissão de Stokes pode também ser DownConversion (DC) ou Quantum Cutting (QC), onde um fóton origina n fótons com menor energia de modo que $h\nu_{em} = h\nu_{abs}/n$. Outro caso particular é o processo de Raleigh, onde os fótons mantêm a sua fase e coerência. Neste processo a energia de absorção é igual à de emissão [7].

Em alguns casos especiais, a energia do fóton emitido é maior do que a do absorvido. Esses casos são chamados de emissão de deslocamento anti-Stokes. O processo anti-Stokes ocorre geralmente de três formas: absorção simultânea de dois fótons (STPA- simultaneous two-photon absorption), geração de segundo harmônico (SHG- second-harmonic generation) e upconversion (UC). O STAP é um processo onde dois fótons de comprimentos de onda grandes são absorvidos simultaneamente deixando o material num estado excitado de maior energia que a do fóton absorvido. O SHG poderá ocorrer em materiais com elevada polarização sob radiação coerente. Por último, o processo de emissão por UC, o mais eficiente dos três, não necessita de radiação coerente nem de uma fonte de excitação tão intensa. Este processo, pela sua importância para este trabalho, será detalhado mais à frente [7].

2.1.1. Iões Lantanídeos (Ln^{3+})

Uma forma de obter emissão por UC (daqui para frente designada por UCL) eficiente é a introdução de íons lantanídeos (Ln^{3+}) numa matriz hospedeira. A dopagem com lantanídeos proporciona propriedades únicas de luminescência como um elevado tempo de vida dos estados excitados, uma excelente fotoestabilidade, linhas estreitas de emissão e grandes deslocamentos de anti-Stokes.

A partir dos íons lantanídeos é possível a luminescência UC, uma vez que estes possuem uma configuração eletrónica particularmente estável ($4f^n 4s^2 5p^6$, $n=0-14$) e contêm um grande número de estados eletrónicos [$14! / n! (14-n)!$]. A emissão dos lantanídeos é pouco sensível ao ambiente químico pois deve-se a transições dentro do nível f , que são pouco afetados pelo meio envolvente. Isso deve-se, aos eletrões $4f$ estarem protegidos pelas camadas $5s^2$ e $5p^6$ completamente preenchidas. As transições eletrónicas dos íons lantanídeos (Ln^{3+}) estão associadas a transições intraconfiguracionais nas orbitais $f-f$ e interconfiguracionais (transferência de carga (CT) entre as $4f^{N-1}5d \leftrightarrow 4f^N$). Pela regra de Laporte sabemos que as transições $4f-4f$ são proibidas, o que resulta em estados excitados com longos tempos de vida (na ordem dos microssegundos até aos milissegundos), coeficientes de absorção baixos e em emissões estreitas e de fraca intensidade, características de cada íon lantanídeo. Na Figura 1(i) são apresentados os níveis de energias de vários íons Ln^{3+} e identificados os principais níveis responsáveis pela UCL. Na Figura 1(ii) estão representadas as principais transições utilizadas em termometria ótica pelo método FIR.

Para se obter UCL eficiente, o íon Ln^{3+} tem que ser inserido numa matriz hospedeira que permita uma eficiente absorção dos fótons de baixa energia e a transferência dessa energia para o Ln^{3+} . Tipicamente isto é conseguido dopando a matriz com outro íon, chamado de sensibilizador, que transfere a energia absorvida para o íon emissor, chamado de ativador.

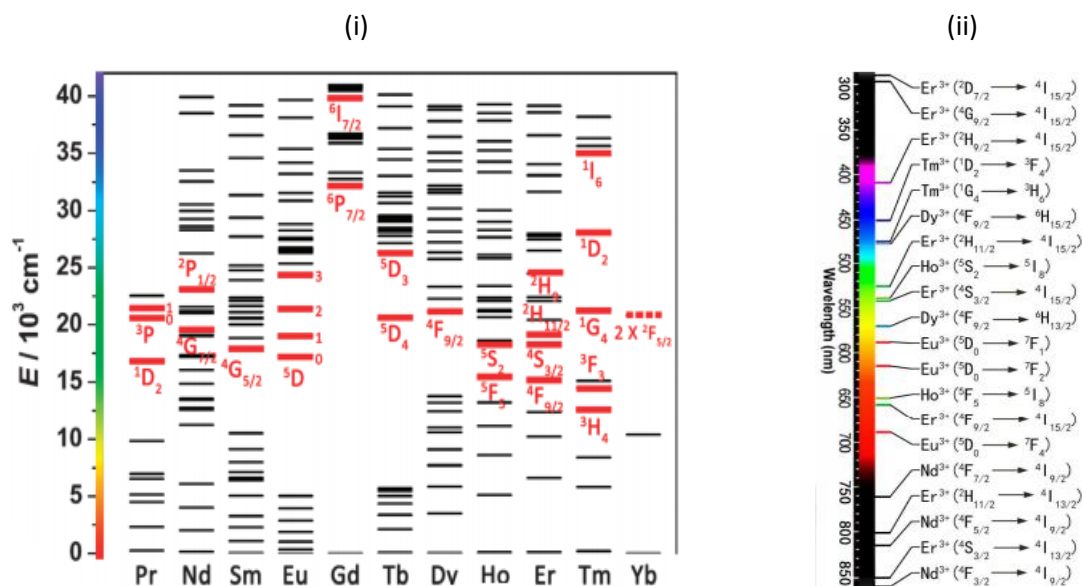


Figura 1- (i) Níveis de energias de vários íons Ln^{3+} e identificação dos melhores níveis para UC. (ii) Principais transições utilizadas em termometria ótica. Imagens retiradas de [1], [8].

Apesar de UCL poder ser observada em muitos sistemas de ativador-sensibilizador de lantanídeos e que a maioria dos materiais cristalinos pode ser usada como um material hospedeiro, só para um pequeno número bem selecionado de dopante-hospedeiro ocorre uma eficiente UCL. Estes materiais inorgânicos sob a forma de pó são chamados de fósforos. Na sua maioria são constituídos por uma rede cristalina (matriz hospedeira) e uma quantidade pequena de um dopante (ativadores) que geram centros óticamente ativos [5].

2.1.2. Mecanismos de emissão/ Processos de transferência de energia

Os mecanismos mais conhecidos de UC são: (a) transferência de energia por *upconversion* (ETU-Energy Transfer Upconversion), (b) absorção com origem no estado excitado (ESA-excited absorption), (c) *upconversion* por sensibilização cooperativa (CSU-Cooperative Sensitization Upconversion), (d) relaxamento cruzado (CR-Cross Relaxation), (e) avalanche de fótons (PA-Photon Avalanche), (f) absorção de dois fótons (TPA – Two Photon Absorption), (g) energia mediada por migração *upconversion* (EMU-Energy Migration-mediated Upconversion) e (h) geração de segundo harmônico (SHG- Second Harmonic Generation) [7], [9].

Tendo em conta a eficiência dos mecanismos acima descritos, podemos concluir que os mecanismos de UC mais prováveis e importantes para este trabalho são os ETU, ESA e CSU descritos esquematicamente pelos diagramas da figura seguinte.

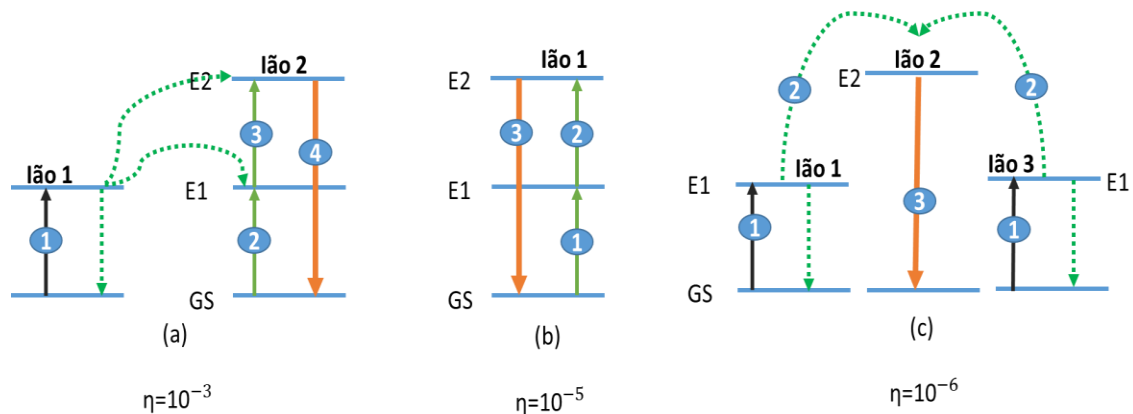


Figura 2 - Processos de Up conversion e as suas respetivas eficiências. a) ETU; b) ESA e c) CSU

(a) ETU: Processo semelhante ao mecanismo ESA, no sentido em que ambos usam dois fótons para povoar um nível metaestável. A diferença reside que o processo ETU envolve uma absorção sequencial de dois fótons que transferem a energia de um estado excitado do sensibilizador (lã 1 no esquema), para um ativador vizinho (lã 2). O sensibilizador é primeiro excitado do estado fundamental (GS) para o nível metastável E1 pela absorção de um fóton. Em vez de retornar ao seu estado fundamental, o lã 1 transfere não radiativamente essa energia para o lã 2 seu vizinho, que se encontrava no estado fundamental, deixando-o no estado excitado E1. Um segundo fóton pode repetir o processo de transferência de energia mas, agora transferindo a sua energia para o estado E1 do lã 2 colocando-o no estado excitado E2 [9]. Para este processo ser eficiente é necessário que a energia dos estados E1 do sensibilizador e do ativador sejam o mais

idênticas possível. Na presença de uma incompatibilidade energética entre os iões ativador e sensibilizador é necessário que o processo de transferência de energia seja assistido pela emissão de fonões que permitam o “alinhamento” da energia do estado E1 de ambos os iões [10].

Um exemplo prático deste mecanismo é o que se verifica no sistema $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ apresentado na Figura 3. Neste exemplo, a luz emitida por UC pode ser verde, vermelha e azul quando o sistema é excitado por fotões de energia inferior (infravermelho próximo). O estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ do ião Yb^{3+} (sensibilizador) tem uma energia comparável com $^4\text{I}_{11/2}$ (Er^{3+}), atuando como sensibilizador e transferindo toda a sua energia para o ião Er^{3+} , ainda no estado fundamental, através do seguinte processo: $^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+})$. Por processos de relaxamento cruzado e assistido por fonões, a emissão vermelha (654 nm) pode ser emitida a partir de: $^4\text{F}_{9/2} (^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow \text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+}))$. A emissão de luminescência violeta (480nm) é emitida de $^2\text{H}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ e por fim a emissão de luminescência verde, $^2\text{H}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ (ou $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$) [10].

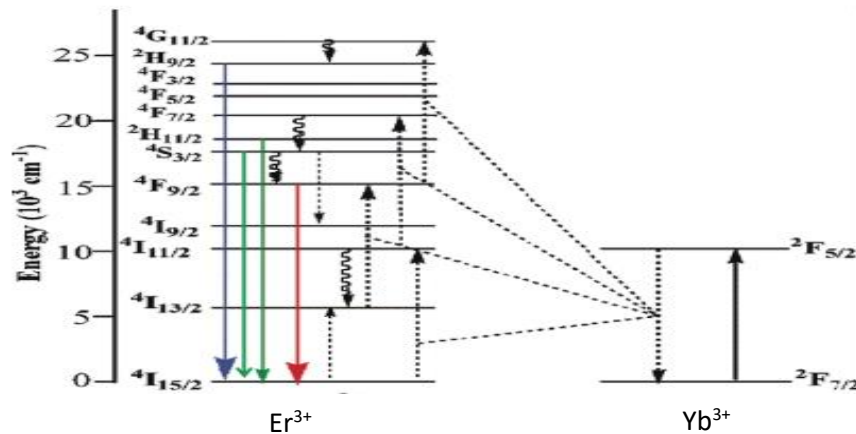


Figura 3- Diagrama de energia de materiais codopados com Er^{3+} e Yb^{3+} . Imagem retirada de [10], [11].

(b) ESA: o povoamento do estado Excitado E2 envolve a absorção de fotões (um ou mais) por via de um único ião. O primeiro fotão faz com que um ião passe do estado fundamental para um estado intermédio excitado (E1), sendo esta transição chamada de absorção de estado fundamental (GSA). Visto ser um estado metaestável de longa duração, se o segundo fotão for absorvido num período de tempo mais curto que o tempo de vida de E1 irá ocorrer uma transição do ião para o estado excitado E2, esta transição é denominada de absorção de estado excitado (ESA). A emissão UC de um fotão com maior energia surge do relaxamento radiativo do ião do estado excitado E2 para o estado fundamental.

Este mecanismo apresenta uma característica única, é o mecanismo UC que apresenta maior probabilidade de ocorrer quando as concentrações de dopantes são baixas (tipicamente <1 % at.) [9], [10].

(c) CSU: é um processo que necessita da interação entre três iões, em que os iões 1 e 3 normalmente são do mesmo tipo. Após a absorção de fotões os iões 1 e 3 são excitados para E1 e interagem em simultâneo e cooperativamente transferindo energia, de forma a excitar o ião 2 para

um estado de maior energia (E2). O íon 2 relaxa para o GS assim que emitir um fóton por UC [9][7]. Dos vários processos descritos a CSU é o que apresenta menor eficiência, pois envolve estados com tempos de vida muito curtos (quase virtuais), os quais podem ser considerados recorrendo a ordens elevadas da teoria de perturbações. Como se trata de um mecanismo com pouca eficiência, para ocorrer, requer elevadas densidades de excitação. Além disso, este processo é muito dependente da distância entre os íons sensibilizadores e a probabilidade será maior quanto maior a quantidade de dopagem.

2.1.3. A natureza não linear e eficiência da UCL

A intensidade de fotoluminescência de UC pode ser descrita considerando que tem uma dependência com a densidade de luz de excitação da forma:

$$I_{UC} = KI_{ex}^n \quad (2.1)$$

onde I_{UC} é a intensidade de UCL, I_{ex} é a densidade de excitação (relacionada com a potência da fonte de excitação), K é um coeficiente relacionado com o material e o n o número de fótons de excitação necessários para produzir a emissão UC. Para baixas densidades de excitação, é possível através da relação linear do logaritmo I_{UC} em função do logaritmo I_{ex} determinar o valor de n . Contudo, para altas densidades de excitação os valores de n afastam-se dum número inteiro, uma vez que a intensidade de emissão é afetada por processos de disputa entre a taxa de decaimento, a taxa de UCL e outras transições não radiativas nos estados intermediários. Este fenómeno é designado por efeito de saturação, e deve ser evitado especialmente na determinação do valor de n em UCL pela expressão acima [7], [9].

A eficiência da UCL, η_{UC} , é dependente da densidade de excitação devido à natureza não linear dos processos de UC. Esta η_{UC} é definida pela razão entre o número de fótons emitidos por UC e o número de fótons de IV absorvidos e é expressa pela eq (2.2) [7], [9].

$$\eta_{UC} = \frac{\text{Emissão de luz por UC}}{\text{Absorção da luz de excitação}} = \frac{I_{UC}}{\alpha I_{ex}} \quad (2.2)$$

Onde α é o coeficiente de absorção do íon sensibilizador no material hospedeiro para o comprimento de onda de excitação.

Através da eq. (2.3), que pode ser obtida através das eqs. (2.1) e (2.2), podemos concluir que a eficiência do processo UC dependerá fortemente da densidade de excitação.

$$\eta_{UC} \propto I_{ex}^{n-1} \quad (2.3)$$

2.1.4. Emissão dos íons lantanídeos inseridos em matrizes hospedeiras

Como anteriormente referido, um material apropriado para exibir UCL é constituído por dois componentes: uma matriz hospedeira inorgânica e íons dopantes. Na modificação e desenvolvimento destes materiais estão envolvidos dois passos: variação da rede/matriz

hospedeira e a variação de íons dopantes na rede. O comportamento da luminescência por *upconversion* pode ser completamente diferente quando há uma pequena alteração na rede hospedeira, pois pode influenciar drasticamente as propriedades não-radiativas e radiativas (relaxação de multi-fonões bem como a energia de transferência). A utilização de uma rede hospedeira com propriedade óticas e/ou magnéticas pode também influenciar as propriedades de emissão por UC do íon dopante através da sensibilização ou perturbação criada por interações de troca. A alteração dos íons dopantes mostra ter um efeito muito relevante na propriedade de emissão do composto, sendo a mudança de cor emitida a mudança mais óbvia. A liberdade de escolha tanto da rede hospedeira, como do dopante e do codopante cria um grande número de possibilidades no desenvolvimento de compostos com novas propriedades de UC [12].

2.1.4.1. Matriz hospedeira

A matriz hospedeira tem um papel essencial, uma vez que a seleção de uma matriz hospedeira apropriada, será essencial na síntese de nanocristais dopados com íons lantanídeos que tenham propriedades óticas favoráveis, alta eficiência de UC e perfil de emissão controlável. Portanto diferentes matrizes hospedeiras têm diferenças nos números de coordenação, na distância de transferência de energia entre os centros luminescente e na eficiência da transferência de energia. Uma matriz hospedeira deve possuir as seguintes propriedades:

- Grande tolerância à incorporação de centros luminescentes;
- Baixa energia de fonões, para minimizar as relaxações não radiativas;
- Elevada transparência na gama IV para permitir a excitação dos centros óticos e na gama do visível para permitir a extração da emissão;
- Excelente estabilidade térmica e química para evitar a degradação do material;

Atualmente as matrizes hospedeiras mais utilizadas são compostos inorgânicos baseados em óxidos de RE, oxissulfuretos, oxissais, fluoretos, metais alcalinos e metais de transição [13], com íons trivalentes de Sc ou Y incluídos na sua estrutura. Essa escolha deve-se a estes possuírem estados de valência e propriedades físicas e químicas idênticas aos íons dopantes a ser introduzidos [8].

Os materiais hospedeiros que têm vindo a mostrar ser uma boa opção, visto possuírem uma excelente estabilidade química e uma baixa energia de fonão, são os que possuem a estrutura NaREF_4 . Usando esta estrutura como material hospedeiro pode-se obter ou uma fase cúbica (α - NaREF_4) ou uma fase hexagonal (β - NaREF_4) [7], [13]. A fase hexagonal mostra-se ser mais eficiente devido sua estrutura cristalina especial, sendo esta a mais usada durante anos na constituição de matrizes hospedeira de materiais em *bulk*, óxidos e vidros à base de flúor [8].

2.1.4.2. Ativadores

O processo de UC requer múltiplos níveis metaestáveis que podem ser fornecidos pelos íons lantanídeos. Teoricamente a maioria os íons Ln^{3+} podem ser usados como ativadores no processo UC, mas existem exceções que é o caso do La^{3+} , Ce^{3+} , Yb^{3+} e Lu^{3+} , estes normalmente possuem mais um nível excitado de energia. Contudo, para gerar emissões UC eficientes é

necessário que a diferença entre os níveis de energia seja próximo o suficiente para facilitar a absorção do fóton e os processos de transferência de energia envolvidos na UCL. Er^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+} possuem normalmente estados excitados metaestáveis com longos tempos de vida, bem como múltiplos níveis intermédios de energia metaestáveis e igualmente espaçados e organizados em forma de escada (Figura 4), sendo por essa razão os ativadores mais usados. Os níveis de energia igualmente separados permitem uma absorção de múltiplos fótons com energia adequada utilizando intensidades de excitação comparativamente baixas, permitindo assim obter UCL usando fontes de excitação monocromáticas. Das várias espécies de iões Ln^{3+} relatadas na literatura como ativadores, o ião Er^{3+} é o que possui maior eficiência de UCL [5].

A eficiência e a intensidade dos processos de UC está ligada à população dos níveis emissores e intermédios dos ativadores. A taxa a que ocorre o relaxamento multifonão não-radiativo é um fator importante na distribuição relativa da população pelos estados de energia e consequentemente no processo de UC. Esta taxa de relaxamento multifonão, K_{nr} , é dada pela seguinte relação:

$$K_{nr} \propto e^{-\beta \frac{\Delta E}{\hbar \omega_{max}}} \quad (2.4)$$

onde ΔE é a diferença de energia entre o nível ocupado e o nível mais próximo de menor energia, β é uma constante empírica do material hospedeiro e $\hbar \omega_{max}$ representa o modo vibracional de maior energia da rede hospedeira. Essa relação reflete a lei do hiato energético. Esta lei diz que as taxas de relaxamento dos multifonões diminuem exponencialmente com o aumento da energia de hiato do ativador. De acordo com esta lei, é reforçada a ideia que usar o Er^{3+} como ativador irá permitir aos materiais uma melhor eficiência ótica de luminescência UC, já que as transições não radiativas são acontecimentos de baixa probabilidade devido aos grandes hiatos entre os níveis de energia, como pode ser observado na Figura 4 [5], [14].

Pela lógica, as eficiências de UC podem ser melhoradas simplesmente com o aumento da percentagem de ião dopante na partícula, mas a este aumento, está associada a diminuição da distância entre iões dopantes, o que resultará numa maior probabilidade de desativação não radiativa através do relaxamento cruzado.

Na literatura refere-se que o limite de concentração de dopantes nas matrizes dopadas com Er^{3+} não deverá exceder os 2 mol %, surgindo um problema que em concentrações tão baixas de dopante, a eficiência de UC exibida pelo material não é suficiente para o uso experimental. Para colmatar esta situação, os materiais são por norma codopados com um ião sensibilizador, que tem a característica de absorver fortemente no comprimento de onda de interesse da excitação e eficientemente transferir essa energia para os iões ativadores da luminescência de UC [13], [14].

2.1.4.3. Sensibilizador

Uma vez que a maioria dos iões Ln^{3+} têm uma secção transversal de absorção muito reduzida na região espectral do IV, não se consegue obter UCL eficiente. A eficiência dos processos UC pode ser bastante melhorada recorrendo ao mecanismo ETU. A junção de um ião sensibilizador, com uma grande secção transversal de absorção, terá como função transferir a energia absorvida para os iões ativadores, existentes como dopantes na matriz, eliminando assim os problemas da

baixa absorção dos íons ativadores, eliminando o relaxamento cruzado, uma vez que não há alteração distância íon-íon dopante [7].

Neste trabalho foi usado o Er^{3+} como íon ativador, e de acordo com a literatura o sensibilizador que se adequa melhor e utilizado neste trabalho foi o Yb^{3+} , uma vez que tem uma estrutura energética simples com apenas um estado excitado $4f$ ($^2F_{5/2}$). Como se pode observar na Figura 4 a diferença de energia entre o estado fundamental $^2F_{7/2}$ e o estado excitado $^2F_{5/2}$ do íon Yb^{3+} tem uma boa relação de combinação com os estados de energia $^4I_{11/2}$ e $^4I_{15/2}$ e o $^4F_{7/2}$ e $^4I_{11/2}$ do íon Er^{3+} , resultando assim numa eficiente transferência de energia entre os dois íons. A codopagem com Yb^{3+} (sensibilizador) é usualmente feita em altas concentrações (≈ 20 mol %), quando comparada com a baixa concentração do ativador (< 2 mol%), tendo como consequência a diminuição da probabilidade de existir relaxamento cruzado [13], [14].

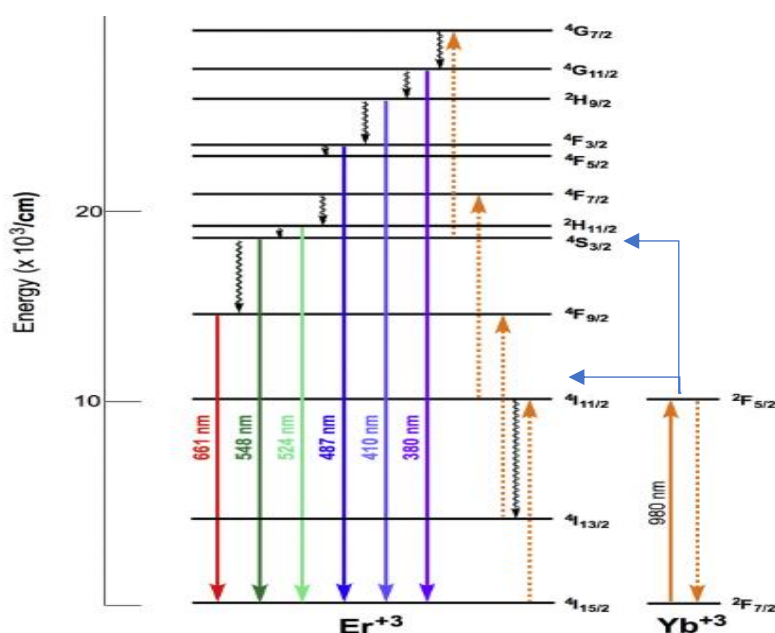


Figura 4- Níveis de energia e o esquema de UC, com as linhas de emissão e excitação do íon Er^{3+} quando sensibilizado por Yb^{3+} . As setas grossas e contínuas representam processos radiativos, as onduladas e tracejadas os processos não radiativos e as setas mais finas e contínuas os processos de transferência de energia não radiativos. Imagem adaptada de [13].

2.1.5. Modelação da emissão

A modelação da emissão surge da necessidade de melhorar as emissões originais e da regulação das cores de saída. Para a obtenção das emissões UC desejadas a literatura relata diversas abordagens, onde a que mais se destacou foi o controlo do percurso da transferência de energia. As mais conhecidas e usadas para a alteração deste percurso são:

- Alteração das distâncias entre sensibilizador e ativador.
- Introdução de níveis de energia externos (por exemplo, dopando com Mo como usado nestes trabalho)

- Incorporação de extratores ou passivadores de energia (por exemplo, em aplicações com UCNP's/*core Shell*).
- Regulação dos processos dinâmicos das transições de UC através da ressonância por plasmões de superfície ou por densidades de excitação locais ultraelevadas.

2.1.5.1. Alteração das distâncias entre sensibilizador e ativador

A distância entre o sensibilizador e ativador afeta significativamente a eficiência da transferência de energia. A transferência de energia mais eficiente entre os íons Yb^{3+} (sensibilizador/dador) e $\text{Er}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ (ativador/aceitador) é realizada através de uma interação ressonante dipolo-dipolo. A taxa desta transferência é inversamente proporcional à sexta potência da distância entre o íon ativador e aceitador. Assim, um ajuste da distância entre íons induz uma alteração na intensidade das transições luminescentes. Os métodos com maior destaque na alteração das distâncias são [8]:

- Controlo da concentração de dopagem.
- Seleção da matriz hospedeira.
- Manipulação do campo cristalino local.

A concentração de dopante proporciona a alteração das distâncias entre os íons (Ativador-Sensibilizador) resultando numa diminuição desta distância, quando aumenta. As transições radiativas dos níveis de maior energia mostraram ser mais sensíveis à alteração da distância entre os centros ativos, sendo observadas emissões com intensidades e cores distintas.

Como já foi apresentado, a escolha da matriz hospedeira é um dos fatores mais importantes na alteração das distâncias, que por sua vez desempenha um papel importante na regulação das emissões. Foi mostrado na literatura que normalmente os óxidos dopados com terras raras e oxicloreto apresentam uma maior razão entre a banda de emissão vermelha e a verde (razão R/G) do que materiais à base de oxissulfureto e fluoreto. Os centros luminescentes, quando inseridos em diferentes matrizes hospedeiras, ficam sujeitos a diferentes condições, ou seja, diferentes distâncias espaciais, números de coordenação e eficiências de transferência de energia. Para além disso, matrizes com diferentes energias de fonão (modos de vibração) mostram um comportamento diferente na libertação de energia não radiativa através da relaxação vibracional, sendo que matrizes com vários modos de vibração e/ou elevadas energias dos mesmos favorecem relaxamentos não radiativos, contribuindo para reduzir a eficiência da UCL [8].

Por fim, a manipulação do campo cristalino também provocará alteração das distâncias interiónicas. Estritamente, as transições $4f-4f$ nos íons Ln^{3+} são proibidas por paridade. Contudo, quando incorporados numa rede, há mistura de determinadas configurações de paridade ímpar que tornam a regra da paridade proibida, parcialmente permitida. A mistura de configurações surge das mudanças nos pontos de simetria dos centros luminescentes. Assim, é possível modular as emissões UC através da adaptação do campo cristalino local. Este efeito da adaptação altera a distância espacial entre os centros luminescentes, criando relaxações cruzadas multifônicas e outros processos de transferência de energia. Uma maneira de realizar este efeito é incorporando outros íons opticamente inertes, sendo a incompatibilidade entre o tamanho dos cátions e os estados de valência a principal consideração. Logo, diversos íons metálicos alcalinos ou de transição são usados frequentemente na regulação do campo cristalino local. Zhang *et al.* [8] mostrou que

juntado íons de Li^+ em matrizes de Y_2O_3 dopadas com Yb^{3+} e Er^{3+} , ocorria um aumento grande na eficiência da emissão verde do Er^{3+} . Devido ao seu raio catiónico relativamente pequeno, espera-se que a incorporação aleatória (intersticial ou substitucional) ao longo do material, alterando localmente o campo cristalino [8].

2.1.5.2. Introdução de níveis de energia externos

Os processos de UC não são afetados exclusivamente pelo manuseamento das distâncias interiônicas. A introdução de outros níveis de energia (externos) também tem uma grande influência nos processos de transferência de energia. Os novos níveis introduzidos têm a capacidade de interagir com os níveis nativos do íon ativador, levando ao surgimento de novos processos de relaxação multifotônica ou outros caminhos de transferência de energia. Para este efeito de alteração de população e rotas de transição é usual a introdução de novos íons Ln^{3+} e/ou íons de metais de transição.

Ativação por múltiplos íons Ln^{3+} : os diferentes íons lantanídeos possuem diferentes níveis de energia o que os caracteriza como tendo emissões espectrais únicas, ou seja, funciona como uma assinatura dos íons. Contudo, as novas interações entre ativadores diferentes irão produzir uma regulação das populações e/ou dos tempos de vida de alguns estados excitados emissores. Geralmente, essas interações surgem por via de uma relaxação cruzada multifotônica ou através da transferência direta de energia entre ativadores (sensibilização). A ativação por múltiplos íons Ln^{3+} não resulta apenas em novas bandas de emissão dos ativadores, também gera uma alteração na taxa de emissão nativa. Ou seja, permite manipular as características de emissão do material. Esta habilidade deriva essencialmente dos processos de relaxação cruzada de múltiplos fótons.

Xu *et al.* [8] a partir da síntese de uma série de nano cristais baseados em NaYbF_4 dopados com Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , e com pares $\text{Er}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ (Figura 5) mostrou que o comportamento da emissão no visível poderia ser modelada através da codopagem com um novo íon Ln^{3+} .

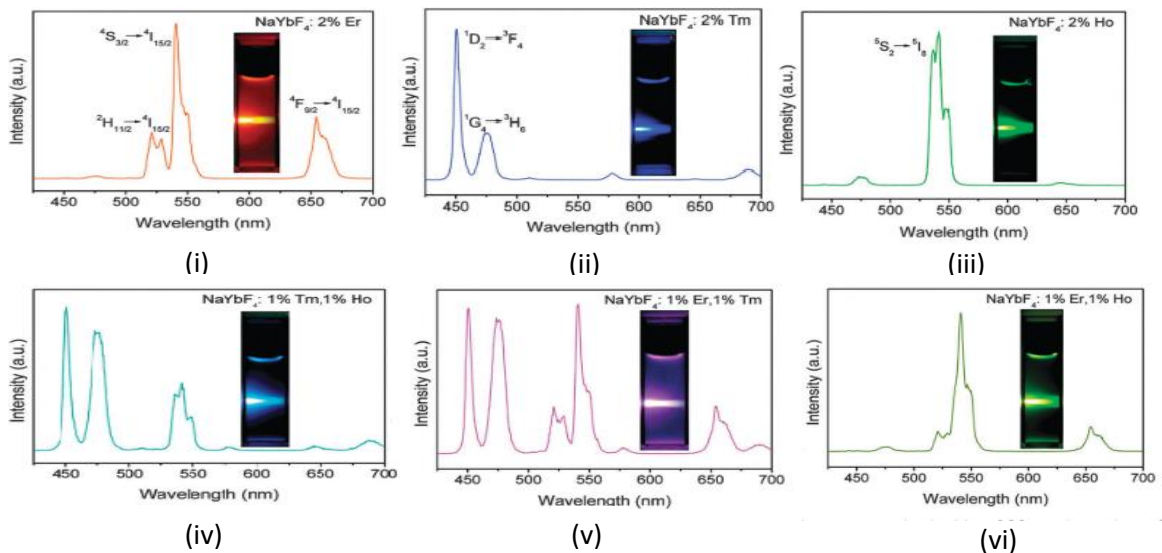


Figura 5- Resultado da modelação da emissão de nanocristais baseados em NaYbF_4 quando dopados com um ou mais íons Ln^{3+} . Nas figuras os espectros de emissão em UC e as respectivas fotos das cuvets com a solução quando excitadas com um laser 980 nm. (i) NaYbF_4 : 2%Er; (ii) NaYbF_4 : 2%Tm; (iii) NaYbF_4 : 2%Ho; (iv) NaYbF_4 : 1%Tm,1%Ho; (v) NaYbF_4 : 1%Er,1%Tm; (vi) NaYbF_4 :1%Er,1%H [8].

Ativação por Metais de transição (TM-Transition Metal): os TM apresentam como orbitais de valência espectralmente ativas as orbitais *d*, resultando assim numa forte dependência das alterações ambientais (campo cristalino local). Como visto anteriormente os íons Er^{3+} , ao contrário dos TM, têm uma dependência muito baixa ao ambiente a que são expostos, uma vez que as suas orbitais espectralmente ativas estão fortemente protegidas, resultando em níveis de energia pouco sensíveis à sua posição na rede hospedeira. A dependência ambiental dos TM torna-os bastante interessantes e importantes na procura de novos materiais, uma vez que esta sua sensibilidade permite que as propriedades foto-físicas sejam modificadas/controladas [7], [8].

Estudos recentes mostram que os íons TM são adequados para a excitação multi-fotão e apresentam algumas propriedades diferentes dos Ln^{3+} , incluindo uma maior probabilidade de encontrar recursos de estados excitados dependentes de campos ligantes e rígidas regras de seleção de spin, importantes para reduzir a taxa dos processos de relaxamento não radiativo. Na Tabela 1 são apresentados alguns TM, onde é feita a descrição dos principais parâmetros físicos relacionados com as propriedades foto-físicas e os mecanismos UC mais prováveis [15], [16].

Tabela 1- Características da emissão UC em matriz hospedeiras dopadas com metais de transição [16].

Íões	Eletrões	Matriz hospedeira	Mecanismo UC	Energia do Fonão (cm^{-1})
Ti^{2+}	$3d^2$	MgCl_2	GSA/ESA	100
Ni^{2+}	$3d^8$	CsCdCl_3	GSA/ESA, avalanche	620
Mo^{3+}	$4d^3$	$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$	GSA/ESA	600
Re^{4+}	$5d^3$	Cs_2ZrCl_6	ETU	2300
Os^{4+}	$5d^4$	Cs_2ZrBr_6	GSA/ESA, GSA/ETU, avalanche	2600

A utilização dos TM torna-se realmente importante quando combinados com as terras raras trivalentes uma vez que introduz novos mecanismos cooperativos de UC envolvendo os dois íões. A escolha da rede hospedeira irá otimizar as posições energéticas de absorção e de luminescência do íon TM, abrindo assim as portas a materiais onde a excitação no NIR leva à emissão de bandas na região espectral visível e vice-versa. Estas características são interessantes para novas fontes de laser visíveis, bem como para dispositivos de iluminação e *displays*. A junção destes dois tipos de íões pode gerar dois tipos de UC: luminescência UC de metais de transição sensibilizada por íões lantanídeos ou luminescência UC de íões lantanídeos sensibilizados por metais de transição.

Neste trabalho será utilizada a codopagem com íões de Mo^{3+} e Er^{3+} numa matriz de YbAG. A escolha do Mo^{3+} está relacionada com os efeitos positivos que a literatura mostra com a sua utilização. Dong *et. al.* [6], [8] constatou que antes da incorporação de Mo^{3+} a transição dominante do íon Er^{3+} era $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (vermelha) e que após a incorporação, a transição dominante era $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (verde) sendo esta 3 ordens de grandeza superior. Foi ainda observado que esta incorporação levou a formação de um dímero $\text{Yb}^{3+} - \text{MoO}_4^{2-}$. Do estado fundamental do dímero ocorre uma absorção sequencial de fótons IV até aos seus estados mais excitados, a partir dos quais há uma transferência de energia para os estados vizinhos excitados ($^4\text{F}_{7/2}$) do Er^{3+} , aumentando assim a sua população e a intensidade das emissões de maior energia do Er [6], [8].

2.1.5.3. Regulação dos processos dinâmicos das transições de UC

Em UC os processos de excitação, emissão radiativa e relaxamentos não radiativos têm diversas taxas de transição. Os processos rápidos de excitação e emissão são benéficos para o aumento da eficiência de UC. Por sua vez, as transições não radiativas tendem a enfraquecer os processos de UC. Interações como ressonância de plasmões de superfície localizados (LSPR – *Localized surface plasmon resonance*) e densidades de excitação elevadas mostraram ser eficientes na modulação de processos dinâmicos de UC.

A utilização da LSPR como modelador de UC implica a utilização de metais nobres, uma vez que é principalmente neles que se concentram os materiais plasmónicos. Existem dois possíveis fatores que levam a esta capacidade modeladora. Por um lado, a amplificação do campo eletromagnético local que leva ao aumento da taxa de excitação. Por outro lado, a emissão acoplada de plasmões de superfície resulta numa maior eficiência da emissão pretendida.

As densidades de excitação elevadas tiram o máximo partido dos processos UC. Existe uma grande dependência entre a densidade de excitação e os processos UC, uma vez que um aumento contínuo da densidade de excitação leva à saturação do sistema ótico não havendo alterações relevantes de emissão acima de uma determinada excitação. Pode-se assim concluir, que colocar o sistema no limite de excitação é garantir a máxima emissão possível o que por sua vez permite obter o máximo de eficiência da UCL, tudo isto se for necessário aumentar a densidade de excitação externa, logo com um menor consumo energético.

2.2. O método FIR aplicado à termometria

A termometria com fósforos é uma técnica de medição de temperatura, que recorre à emissão luminescente para fazer uma interrogação remota da temperatura. Como já mencionado os fósforos são constituídos por uma matriz hospedeira e iões luminescente que emitem quando estimulados por uma fonte de radiação eletromagnética externa. A escolha dos iões luminescentes é um fator importante na medição de temperatura em torno dos fósforos. Os iões luminescentes são os principais responsáveis pela intensidade, comprimento de onda de emissão e tempo de vida das bandas luminescentes. Estas são as ferramentas usadas para determinar a temperatura numa determinada superfície. Normalmente, os centros luminescentes são iões Ln^{3+} , pelo facto de alguns possuírem pares de níveis adjacentes, denominados de níveis termicamente acoplados (TCL – *Thermally Coupled Levels*), cuja diferença de energia é pequena. Esses níveis terão populações dependentes da temperatura local [1].

A medição da temperatura utilizando a intensidade absoluta de emissão de qualquer um destes níveis não é um método eficaz. Qualquer alteração da intensidade de excitação ou perdas na deteção do sinal levaria à deteção de diferentes temperaturas mesmo que o sistema se tenha mantido termicamente constante. Para contornar este problema deve-se considerar a população relativa dos dois níveis termicamente acoplados, medindo as intensidade de emissão de cada um deles e determinando a sua razão, daí o nome FIR, obtendo-se então a temperatura local [17]. Na figura seguinte ilustra-se a técnica.

Para que os TCLs possam ser aplicados em termometria necessitam de possuir as seguintes características [17]:

- Os níveis devem ter uma diferença de energia menor que 2000 cm^{-1} , uma vez que para maiores diferenças de energia o povoamento do nível superior é muito reduzido para as faixas de temperatura de interesse.
- A energia de separação entre níveis deve ser superior a 200 cm^{-1} , para evitar a sobreposição das duas bandas de emissão.
- Os TLCs deverão estar pelo menos 3000 cm^{-1} acima do próximo nível mais baixo de energia, pois para se obter uma boa intensidade de emissão, as transições radiativas devem prevalecer sobre as não radiativas. A taxa de transmissão não radiativa diminui com o aumento da diferença de energia entre níveis.
- A intensidade de emissão deverá ser alta para garantir uma boa relação sinal ruído.

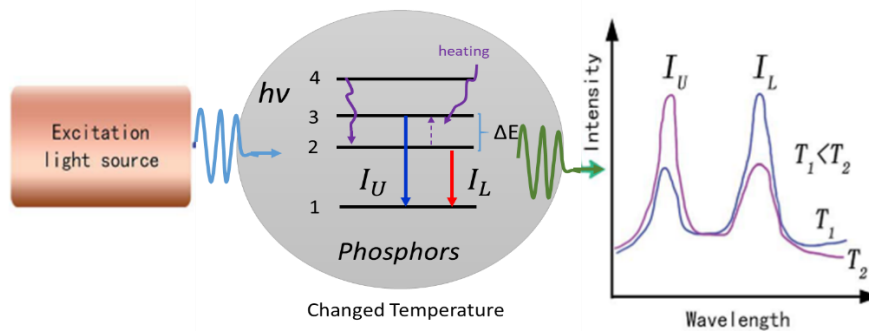


Figura 6- Ilustração da técnica de termometria ótica em fósforos. Imagem adaptada de [1].

A intensidade de emissão é proporcional à população de cada nível de energia, podendo ser expressa por [1], [17]:

$$I_{ij} = h\nu A_{ij} N_i \quad (2.5)$$

onde, $h\nu$ é a energia do fóton emitido do estado i para o estado j , A_{ij} é a probabilidade de emissão espontânea e N_i é a população do estado i . A razão das intensidades de fluorescência de dois níveis de energia termicamente acoplados, FIR, é dada por:

$$FIR = R = \frac{I_U}{I_L} \quad (2.6)$$

onde I_U e I_L são as intensidades das transições dos níveis superior e inferior (termicamente acoplados) para o nível fundamental (Figura 6). Como a população de cada nível obedece a uma distribuição de Boltzman, R pode ser expresso da seguinte forma [17]:

$$R = \frac{\lambda_L A_{Uj} N_U}{\lambda_U A_{Lj} N_L} e^{\frac{-\Delta E}{kT}} = A e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \quad (2.7)$$

onde A é uma constante independente da temperatura, mas dependente do material, do sistema experimental e dos parâmetros espectroscópicos intrínsecos. ΔE é a diferença de energia entre os níveis termicamente acoplados, K é a constante de Boltzman e T é a temperatura absoluta.

É essencial para aplicações de sensoriamento o conhecimento da resposta do FIR à variação de temperatura, ou seja, a sensibilidade. A sensibilidade relativa, S_R e absoluta, S_A são definidas respetivamente como [1]:

$$S_A = \frac{dR}{dT} = R \frac{\Delta E}{kT^2} \quad (2.8)$$

e

$$S_R = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = \frac{\Delta E}{kT^2} \quad (2.9)$$

A partir dos dois picos do espectro obtido pode-se determinar uma diferença de energia, ΔE_m . Essa diferença de energia obtida experimentalmente tem importância no cálculo do parâmetro δ que relaciona o valor medido, ΔE_m , com o valor teórico, ΔE , obtido a partir da eq. (2.7). Um valor elevado de δ significa que a transferência de energia entre os níveis acoplados e outros estados, não pode ser ignorada. O valor de δ é dado pela seguinte expressão [1]:

$$\delta = \frac{|\Delta E - \Delta E_m|}{\Delta E_m} \quad (2.10)$$

A expressão de sensibilidade mostra que não existe uma relação linear com a temperatura. Uma maneira habitual de expressar a sensibilidade numa gama de temperaturas é simplesmente calculando o máximo da eq. (2.8), $dS(T)/dT=0$. Desta maneira torna-se possível o cálculo da sensibilidade máxima (S_{max}) do termómetro luminescente ao qual corresponderá um determinado valor de temperatura (T_{max}).

$$S_{max} = \frac{4Ake^{-2}}{\Delta E} \quad (2.11)$$

$$T_{max} = \frac{1}{2} \frac{\Delta E}{k} \quad (2.12)$$

Os valores A e ΔE são resultantes da aplicação da eq. (2.7) a um conjunto de resultados experimentais, pois apesar de se assumirem constantes e independentes da temperatura, estes parâmetros mostram ter, para o mesmo material, variações de valor com a dimensão das cristalites e o método de síntese da amostra. Logo, têm o poder de afetar a sensibilidade.

Outros parâmetros importantes a ter em consideração para a caracterização de um sensor são a resolução térmica mínima, ΔT_{min} , e o erro da medida de temperatura, ΔT . A resolução térmica mínima é o mínimo de temperatura efetivamente resolúvel para determinadas condições experimentais:

$$\Delta T = \frac{k_B}{\Delta E} \frac{\Delta R}{R} T^2 \quad (2.13)$$

$$\Delta T_{min}(T) = \frac{\sigma}{S(T)} \quad (2.14)$$

onde σ é desvio padrão duma amostra de medidas e $S(T)$ é a sensibilidade para uma dada temperatura.

No gráfico da Figura 7 está representado a sensibilidade em função da temperatura para um conjunto de materiais referenciados na literatura utilizados em termometria por FIR. Já na tabela da figura estão apresentados os parâmetros principais para a caracterização do material enquanto termómetro. Nessa tabela também é feita uma comparação direta do material usado neste estudo (sexta linha) com outros frequentemente usados na literatura.

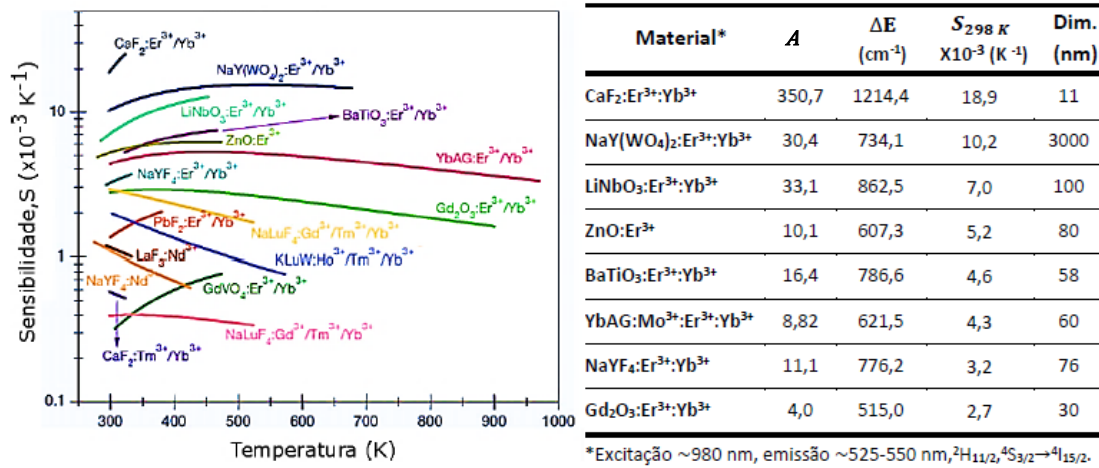


Figura 7- Sensibilidade em função da temperatura para diversos materiais e tabela de comparação de diversos parâmetros de caracterização dos materiais com maior sensibilidade (à temperatura ambiente). Imagem adaptada de [18].

2.3. Fundamentos da síntese por autocombustão em solução

Atualmente o mercado exige que todo o tipo de produtos tenha um baixo custo de produção e rápida fabricação sem que isso seja negativamente refletido na qualidade do material. Existem muitas técnicas de síntese de fósforos, como por exemplo, sol-gel, co-precipitação química, deposição de vapor químico, liga metálica, síntese térmica solúvel, entre outras. Grande parte destas técnicas exigem grandes tempos de reação, usam sistemas muito poluentes, altas temperaturas externas ou equipamentos muito dispendiosos [19].

Como tentativa de respeitar todas as exigências industriais acima citadas, a técnica que mostrou ser mais eficiente e cumpridora na síntese do fósforo YbAG:Er:Mo foi a autocombustão em solução (SCS- *Solution Combustion Synthesis*).

2.3.1. Síntese por autocombustão em solução

No ano de 1967, Mezhanov [19] apresentou uma técnica dada pelo nome de síntese auto-propagante a alta temperatura (SHS). Este método tinha demonstrado ter alguns inconvenientes, por exemplo, o controlo dos processos de SHS e o tamanho das partículas. Como resultado não era o mais indicado para o uso em óxidos complexos. Posteriormente, em parceria com Patil, uma técnica derivada do SHS foi desenvolvida: a chamada síntese por autocombustão em solução (SCS). O SCS é um processo térmico auto-sustentável em que a fonte principal de calor surge das reações de combustão [20]. Este processo usa uma solução aquosa saturada com precursores metálicos que agem como agentes oxidantes, e combustíveis orgânicos que agem como agentes redutores. O método utiliza o solvente como fator chave para ignição da reação, que assim que evaporado dá origem a uma rápida combustão e posteriormente ao material pretendido [21].

A técnica SCS emprega o uso de sais metálicos oxidantes tais como nitratos, sulfatos e carbonatos e como combustíveis orgânicos redutores usa ureia, glicina, sacarose e amido. Os oxidantes normalmente usados são os nitratos uma vez que oferecem elevada solubilidade em água, baixo custo e têm a função de ceder iões metálicos fundamentais para a formação do material pretendido. Por outro lado, os combustíveis mais usados são a glicina e a ureia pela sua facilidade de aquisição, seu baixo custo, porque são aminoácidos que podem atuar como agente complexante do ião metálico na solução e por servirem como combustível para a síntese de óxidos metálicos nanocristalinos [20], [22]. De fato, existem muitos parâmetros que influenciam a reação desde o tipo de combustível, nomeadamente a razão combustível oxidante, a temperatura de ignição e o teor de água da mistura precursora. Em geral uma boa síntese de combustão não deve ter uma reação violenta, não produzir gases tóxicos e deve atuar como complexante para os iões metálicos.

As características dos pós sintetizados estão diretamente relacionadas com a entalpia e a temperatura da chama durante a combustão, que por sua vez depende da natureza e do tipo de combustível oxidante usado na reação [22].

Durante a combustão, a rápida formação de uma grande quantidade de gases provoca uma dissipação do calor libertado pelo processo e limita a temperatura de síntese. Como consequência, reduz o crescimento das partículas, ou seja, com a diminuição do calor na reação, a cristalização é basicamente uma solidificação em nanopartículas com uma forma alongada. À medida que a combustão se vai deslocando pela solução vão sendo criadas ligações separadas por poros [22].

O pó resultante da reação de combustão tanto pode apenas ter uma única fase cristalina como pode ser uma mistura de fases, associada à decomposição térmica dos reagentes metálicos. Assim, é usual recorrer ao tratamento térmico para melhorar a pureza cristalina e eliminar os contaminantes, tendo este sido usado no tratamento das amostras estudadas neste trabalho [22].

Em resumo, a síntese por autocombustão em solução além das vantagens mais óbvias já referidas de porosidade bem desenvolvida e eficiência de tempo e energia, também possui outras vantagens como [19] :

- Simplicidade e baixo custo o processo de SCS [23].
- A possibilidade de obter produtos com diversas funcionalidades e estruturas [24].

- Capacidade de sintetizar ternários ou óxidos quaternários com alta pureza que, devido às suas estruturas complexas e de baixa taxa de reações no estado sólido são muito difíceis de obter de outra forma [19].
- A possibilidade de alcançar um novo desempenho, porque algumas fases metaestáveis podem ser formadas em curto espaço de tempo [25].
- No caso de fotocatalizadores heterogêneos, materiais com alta área de superfície ativa podem ser preparados por SCS, tornando-se benéfico para a transferência e separação de portadores de carga. Uma solução homogênea e de alta temperatura de reação garante a formação de óxidos complexos [19].
- É um processo que não usa matérias primas que prejudicam o ambiente, não tem uma reação violenta e durante a combustão os gases libertados são na sua grande maioria dióxido de carbono, azoto e vapores de água considerando-se assim uma técnica ambientalmente sustentável [19].

2.3.2. Temperatura de reação

A temperatura da reação é um parâmetro essencial na síntese dos materiais. No processo SCS é possível controlar a temperatura adiabática da chama, T_f , pelo tipo de combustível, a razão oxidante-combustível, a quantidade de água usada como solvente e a temperatura de ignição, T_0 . A temperatura da chama adiabática pode ser estimada pela seguinte equação:

$$T_f = T_0 + \frac{\Delta H_r - \Delta H_p}{c_p} \quad (2.15)$$

onde, ΔH_r e ΔH_p são as entalpias de formação de reagentes e produtos, respetivamente, e C_p é a capacidade térmica dos produtos a uma pressão constante. A reação é iniciada depois da água na solução sofrer ebulição, logo T_0 é igual a 373 K (ponto de ebulição da água). A temperatura real da chama, T_m , é geralmente menor que o valor calculado teoricamente, T_f , devido aos seguintes fatores: combustão incompleta de combustíveis e a perda de calor. Deve-se ter em consideração que a alta temperatura pode resultar na redução do tamanho dos poros, resultando assim em menor volume poroso e consequentemente menores áreas de superfície específicas dos produtos [19], [26], [27].

Além disso, o tipo de chama de combustão desempenha um papel importante no controlo das partículas de pós sintetizados. Através do tipo de reação podemos ter uma informação aproximada sobre a temperatura de reação, podendo ser observado os seguintes tipos de reações: Latente ($T_m < 1000$ °C) , Flamejante ($T_m > 1000$ °C e taxas de combustão na ordem dos cm/s) ou Explosiva (temperaturas e pressões elevadas, com taxas de combustão de km/s) [22].

2.3.3. Coeficiente estequiométrico

A quantidade de combustível disponível é também um dos principais parâmetros que influenciam a morfologia, tamanho da partícula, área de superfície específica da amostra, ou seja,

todas as propriedades do produto final. A razão combustível (reduzidor) / oxidante (comburente) de uma reação redox é definida pelo coeficiente estequiométrico elementar, Φ_e .

$$\phi_e = \frac{\sum(\text{Coeficiente dos elementos oxidantes} \times \text{Valencia})}{(-1)\sum(\text{Coeficiente dos elementos oxidantes} \times \text{Valencia})} \quad (2.16)$$

A solução diz-se estequiométrica quando $\Phi_e = 1$, teoricamente é quando existe uma libertação máxima de energia durante a combustão. Se $\Phi_e > 1$ quer dizer que a solução redox é pobre em combustível, por outro lado quando $\Phi_e < 1$ a solução diz-se rica em combustível.

No caso da solução ser rica em combustível o sistema irá precisar de mais oxigénio para fazer a compensação na solução redox. Quando sob uma atmosfera ambiente, a quantidade de oxigénio é insuficiente para a combustão, há uma reação incompleta, resultando na produção de produtos carbonáceos. O fato de não reagir completamente também gera uma grande produção de gases e maior temperatura de reação, que irão contribuir para uma maior porosidade das cinzas sessando a sua aglomeração e aumentando a sua área de superfície. Por outro lado, quando a solução é pobre em combustível a temperatura de combustão é baixa, havendo a libertação do oxigénio cedido pela decomposição de elementos oxidantes em excesso. A decomposição pode ser incompleta podendo assim resultar na degradação e contaminação cristalina das cinzas (produto final).

Concluindo, a quantidade de combustível é um fator importante, na modelação do grau de cristalinidade e propriedades físicas dos materiais resultantes [19], [26], [27].

3. Técnicas experimentais utilizadas

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas experimentais usadas, identificando os passos realizados em cada técnica, informação do equipamento utilizado e formulação usada, no caso da síntese.

3.1. Síntese de YbAG:Er:Mo por SCS

A síntese de YbAG codopado com Er e Mo ($x = 0,25$ (1,25 % mol) e $y = 0,50$ (2,50 % mol)) foi efetuada pela técnica de SCS, utilizando como combustíveis a ureia e glicina. Na solução foi usada uma mistura de combustíveis uma vez, que segundo a literatura só assim era possível ter uma fase pura de YbAG sem a necessidade de um recozimento com elevadas cargas térmicas. O conceito de usar a mistura de combustíveis vem da reatividade individual dos nitratos de metais de transição e nitratos de lantanídeos em relação à ureia e glicina [28], [29].

3.1.1. Características da síntese

Os combustíveis usados na síntese foram:

- Ureia: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, total de valência +6, (Sigma-Aldrich, 99,5 %);
- Glicina: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, total de valência +9, (Sigma-Aldrich, 99%);

Já como reagentes oxidantes e dadores de iões metálicos foram usados:

- Nitrato de alumínio: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, total de valência -15, (Sigma-Aldrich, 98,5%);
- Nitrato de itérbio: $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, total de valência -15, (Sigma-Aldrich, 99,9%);
- Nitrato de érbio: $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, total de valência -15, (Sigma-Aldrich, 99,9%);
- Óxido de molibdénio (VI): MoO_3 , total de valência 0, (Merck, 99,97 %);

A escolha destes reagentes deve-se ao facto de, estarem a ser amplamente usados na literatura. Por exemplo, a ureia e a glicina tem sido usadas, com bons resultados, na síntese de alumina e óxidos de lantanídeos [26], [30].

O óxido de molibdénio tem uma solubilidade baixa, de cerca de 0,1g por 100 ml, mas esse problema foi ultrapassado com um ajuste correto da quantidade de água e do tempo de diluição. Já todas as fontes de iões metálicos surgem de reagentes oxidantes muito solúveis. Além da diluição também foi preciso ter atenção à temperatura e ao tempo de reação, porque se a reação não for suficiente rápida, quando a temperatura é superior à temperatura de sublimação do MoO_3 (1155 °C) existirão perdas significativas deste precursor. Consequentemente haverá défice do ião Mo na rede da solução final, provocando distorções e diminuindo a eficácia da UCL. A temperatura, tempo de reação e os gases libertados são geralmente controlados, pela razão combustível/oxidante. Assim, o valor de Φ mais indicado de modo que a reação não ultrapasse a temperatura desejada (esse limite foi definido pela temperatura adiabática máxima), foi escolhido com base no estudo [31] apresentado na Figura 8.

Neste trabalho observou-se uma alteração das características da chama de flamejante para latente por comparação com [31], o que segundo a literatura corresponde a diferentes temperaturas da chama [22].

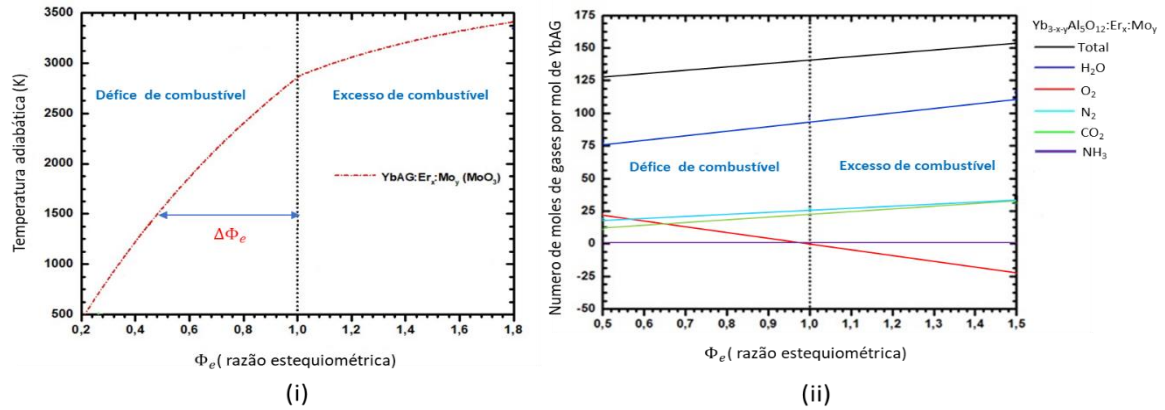
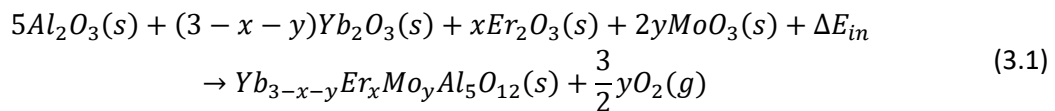


Figura 8- (i) Simulação da temperatura adiabática em função da razão combustíveis/oxidantes para a síntese YbAG:Er:Mo pela técnica SCS. (ii) Simulação da libertação de gases total em função da razão combustíveis/oxidantes. Baseado em [31].

3.1.2. Descrição da síntese

Tomando como ponto de partida as equações de uma combustão em solução entre os combustíveis glicina/ureia e um nitrato metálico genérico para a produção de um óxido, temos a capacidade de escrever a reação química da síntese por SCS do YbAG:Er_x:Mo_y [22], [24], [26], [30]. A equação de reação do estado sólido é a seguinte:



Para se saber a quantidade de massa de cada elemento necessária para a síntese, fixou-se a estequiometria da reação, $\Phi_e = 1$, de forma a existir máxima libertação de energia durante a reação, e a razão entre o nitrato de alumínio e os outros nitratos, em 5/3, de modo a garantir a estequiometria da solução. De seguida, fez-se o cálculo do número de moles que era necessário usar de ureia e glicina, fazendo reagir a ureia e a glicina individualmente com nitrato de alumínio e o nitrato de itérbio/érbio, respetivamente [31]. Feito os cálculos para obtenção de um produto final de 3 g de YbAG:Er:Mo as massas necessárias de cada reagente estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Peso em gramas de cada reagente usado na síntese.

Concentração (Er, Mo) (%mol)	Glicina (g)	Ureia (g)	Nitrato de Alumínio (g)	Nitrato de érbio (g)	Nitrato de itérbio (g)	Óxido de molibdénio (IV) (g)
(0.25; 0.50)	1.1642	3.5942	6.9808	0.4126	3.7612	0.2678

Após se saber a quantidade de cada reagente já se pode dar início a todo o processo de síntese. Inicialmente foi feito a pesagem de acordo com os valores apresentados na Tabela 2, de seguida foi feita a mistura dos reagentes em 220 ml* de água desionizada. Para permitir a dissolução, a solução foi aquecida dentro dum goblé, numa placa de aquecimento com agitação magnética a uma temperatura de 65 °C e com uma rotação entre 1200-1500rpm durante 10h. Assim que a mistura fica completamente translúcida e homogénia (com características visuais de água) é colocada num cadinho de alumina e este é posteriormente levado a uma placa térmica (Gerhardt kit2).

A placa térmica usada tem três modos de aquecimento, tendo sido usado o aquecimento mais rápido, com o objetivo de melhorar a velocidade do processo, em conformidade com os ensaios apresentados em 4.2.1. Quando a temperatura atinge os 100°C é evaporada a água da solução, começando posteriormente a serem libertados gases e a ocorrer a decomposição dos reagentes. Assim que é finalizada a desidratação da solução a mistura fica pastosa e escura. Atingida a temperatura de ignição da combustão (~240 °C) é criada uma autoignição latente de curta duração (~5 segundos), onde há um aumento súbito de temperatura e libertação de gases. Como resultado há o aparecimento de cinzas com uma tonalidade negra, essa tonalidade pode estar associada à formação de óxidos da família do Mo [32].

Para finalizar o tratamento, as cinzas são moídas com o objetivo de desaglomerar o pó e de seguida é realizado um tratamento térmico. O tratamento térmico consiste em colocar o pó numa barquinha de alumina e levar a um forno (Termolab MLR) a altas temperaturas. Neste trabalho, foi feito um estudo de várias variáveis em todo o processo da formação do pó, desde da quantidade de pó levado em cada barquinha, tempos e temperaturas de aquecimento no tratamento térmico, formas de diluição da solução entre outras. Todos estes testes serão apresentados no capítulo 4. A Figura 9 apresenta um resumo de todo este processo de forma esquemática.

* No estudo foram usados 4 ml de água por cada grama de produto final, mas este método não teve sucesso, uma vez que mesmo com tempos de homogenização muito elevados não se obteve a diluição pretendida. Optou-se então, por calcular a quantidade de água necessária para a completa diluição em função do reagente que possuía menor solubilidade (Mo_3O_4 0,1g / 100ml). Assim, para 3g de produto a quantidade de água requerida seria 270 ml, mas depois de vários testes foi observado que não seria necessário tanta quantidade de água para obter a diluição num tempo aceitável, estipulando assim 220 ml como água para 3g de produto final.

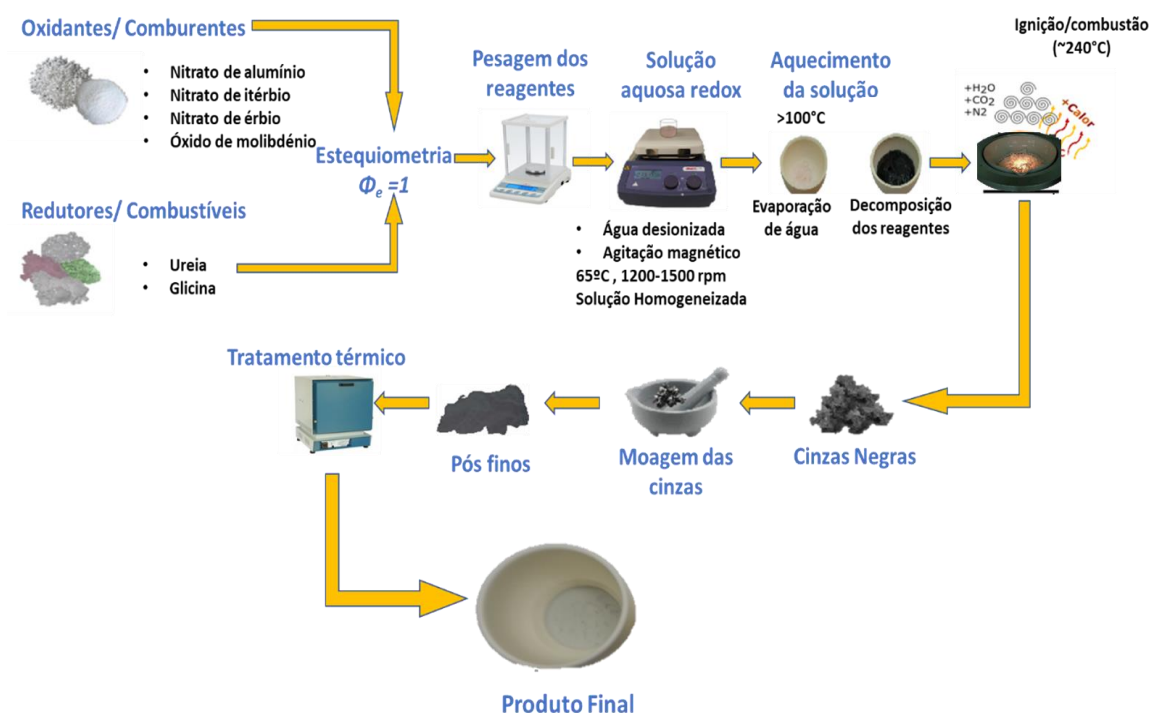


Figura 9- Esquema da produção dos pós de YbAG:Er:Mo pelo método SCS com tratamento térmico. Esquema adaptado de [28], [31], [33].

3.2. Caracterização estrutural

Na caracterização estrutural preliminar das amostras sintetizadas pelo método SCS e tratadas termicamente foi utilizada a técnica de difração de raios-X de pó (XRPD).

3.2.1. DRX-Difração por raios-X

A difração de raios-X para amostras de pó está bem estabelecida e é amplamente usada na caracterização de materiais, permitindo determinar características como a fase, o tamanho da cristalite e os parâmetros de rede. Esta técnica tem como base a interação da radiação eletromagnética com os átomos da amostra em análise. Como numa rede cristalina a distância entre átomos é similar ao comprimento de onda dos raios-X, os planos cristalográficos irão difratar os raios-X, segundo diferentes ângulos (2θ). Assim, um difratograma é constituído por vários picos e a formação desses picos surge da série de planos paralelos que difratam a radiação. Através desses picos é possível identificar as fases pela comparação com padrões de difração presentes numa base de dados [34].

O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku Geigerflex, operando a 45 kV, 40 mA e usando a radiação Cu K α ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$). A aquisição foi feita com uma variação de 2θ de 15° a 75° com um passo de $0,026^\circ(2\theta)$.

Para a análise dos difractogramas e identificação das fases foi usado o software X'Pert HighScore 2.0 e a base de dados PDF-2 do ano 2000 (International Crystallographic *Diffraction Data*). No cálculo do parâmetro de rede (a) foi usada a formulação da lei de Bragg eq. (3.2):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{com} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (3.2)$$

onde d representa a distância interplanar, (hkl) os índices de Miller e a o parâmetro de rede, para um cristal de estrutura cubica como o YbAG. Já para o cálculo do tamanho da cristalite, Γ , foi usada a fórmula de Scherrer.

$$\Gamma = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (3.3)$$

onde K é o fator de forma das cristalites, assumido como 0,9 para cristalites esféricas e B corresponde à largura a meia altura (FWHM) medida em picos unicamente atribuídos à fase em estudo, corrigida pela largura intrínseca do sistema experimental.

3.3. Caracterização ótica e térmica

De uma forma geral, que será detalhada nas seções seguintes, a caracterização ótica e térmica das amostras foi realizada utilizando um díodo laser Roithner em modo contínuo como fonte de excitação de comprimento de onda de 980 ± 5 nm. Este díodo permite variar a potência ótica de saída entre 0 e 1 W mas, dependendo dos objetivos da montagem experimental foram também utilizados filtros de densidade neutra para atenuar o sinal. Para obter a potência de excitação efetiva o sinal de saída foi monitorado usando um detetor S310C e a consola PM100D da Thorlabs. O sistema laser, óticas auxiliares e atenuadores encontravam-se numa mesa XYZ de forma a permitir focar o sinal no local pretendido, consoante a montagem experimental.

A coleção da emissão proveniente da amostra foi feita por um colimador ligado por fibra ótica a um espectrómetro ANDOR iccd (modelo DH-520, slit de entrada de 100 μ m) utilizando redes de difração de 400 linhas/mm (resolução espectral de $\approx 1,2$ nm) ou 1200 linhas/mm (resolução espectral de $\approx 0,6$ nm), consoante a experiência. Neste equipamento o sinal obtido é corrigido pela resposta do sistema e antes de qualquer medição foi feita a sua calibração espectral.

3.3.1. Comparação de intensidades de UCL

Como referido anteriormente a verificação das implicações da alteração dos diversos parâmetros do processo de síntese e do tratamento térmico foi feita por comparação de intensidades da UCL das várias amostras produzidas. Estas medidas são bastante importantes, pois permitiram a seleção das melhores amostras e por sua vez a eleição da melhor forma de produzir os pós. Como a intensidade da UCL está diretamente associada à população dos níveis termicamente acoplados, $^2H_{11}$ e $^4S_{3/2}$, do íon Er e como a técnica de termometria FIR se baseia na razão de intensidades das transições destes dois estados, consideram-se como as “melhores

amostras” aquelas que apresentaram maiores intensidades de UCL, de modo a garantir uma elevada razão sinal/ruído (SNR).

Para obter os espectros de UCL foi utilizado um atenuador de densidade neutra (ND 1.0) e uma potência de saída do laser de 832,82 mW, de forma a garantir uma coleção eficiente de sinal (elevada SNR e reduzido tempo de experiência) garantindo, no entanto, que o laser de excitação não aquecia localmente a amostra.

Para se garantir que a emissão detetada era representativa das propriedades intrínsecas das amostras e não era afetada por diferentes densidades do material, quantidades de material diferente, ângulo de coleção do sinal, etc, foi implementada a montagem experimental da Figura 10 e foram observados os seguintes cuidados:

- Foram preparados discos de material, com cerca de 8 mm de diâmetro, com a mesma massa de material e prensados com igual força, num porta amostras de teflon;
- O sinal do laser que atingia a amostra tinha a sua potência constante e distribuída uniformemente numa área inferior à área dos discos de amostra;
- A amostra foi colocada no interior duma esfera integradora;
- O colimador de deteção foi acoplado à esfera integradora e garantia uma área de coleção de sinal, no plano da amostra, maior que a área de excitação e menor que a área total da amostra.

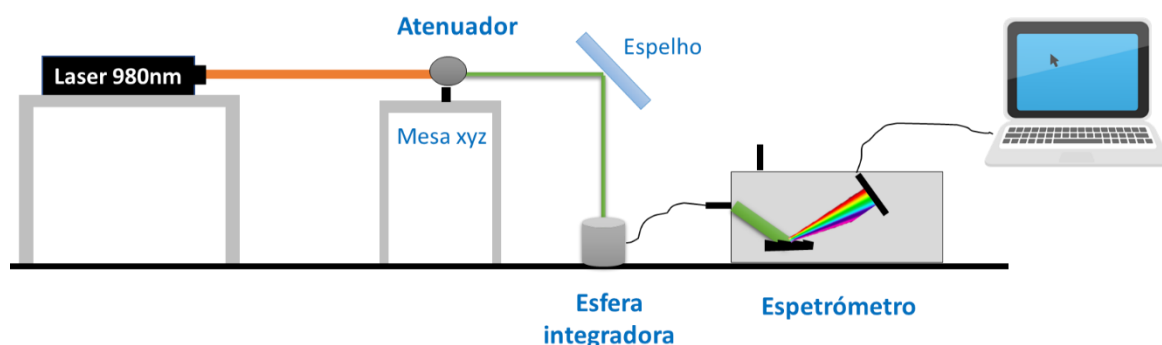


Figura 10 – Montagem experimental usada para medir a emissão de UCL, para comparação entre amostras.

3.3.2. Estudo com a densidade de excitação

A dependência da UCL com a densidade de excitação permite obter duas informações muito importantes: a) qual a densidade de excitação máxima que é possível utilizar, de forma a maximizar a SNR, sem promover o aquecimento local por excitação da amostra; e b) o número de fótons de excitação usados pelo processo de UC para povoar um determinado estado emissor. Este número (n) é obtido pelo declive da reta dada pela o gráfico $\log(I_{UCL})$ vs $\log(I_{ex})$. Este estudo foi realizado a baixa temperatura (23 K) e à temperatura ambiente (298 K) utilizando a montagem experimental descrita na Figura 11. A amostra foi colocada num crióstato de ponta fria da Oxford Cryogenics com controlo de temperatura. A densidade de excitação foi variada utilizando uma

potência de saída do laser de 56 mW atenuada e controlada por combinação de vários filtros de densidade neutra NDUVXB da Thorlabs (com OD 0,1 a 3,0). Para se obter a densidade de excitação referente a cada combinação de atenuadores dividiu-se a potência de excitação medida pela área iluminada da amostra, medida com uma máquina fotográfica e uma escala.

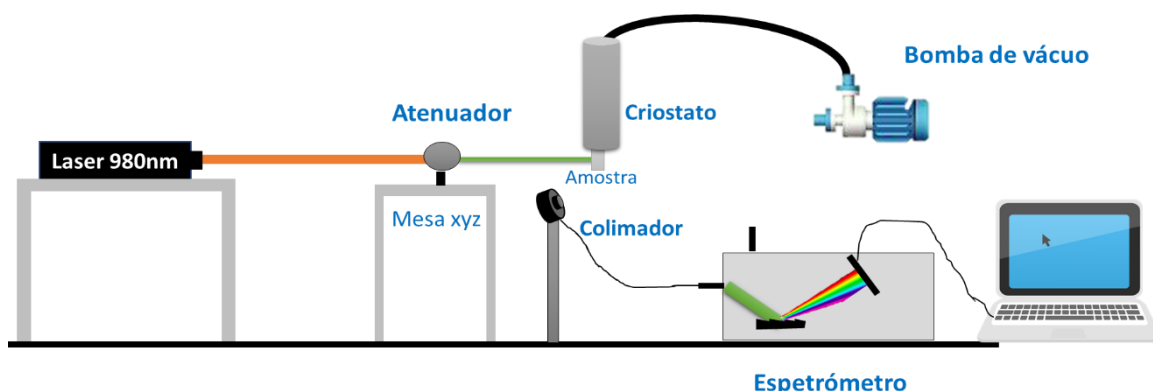


Figura 11- Esquema da montagem do estudo da densidade de excitação.

3.3.3. Temperatura local vs UCL

O objetivo principal deste trabalho é a criação de um termômetro. Um dos estudos mais importantes a fazer é a dependência de UCL, mais concretamente da FIR, com a temperatura.

Para a sua realização foram feitas medidas de UCL variando a temperatura de 20 a 815K com uma potência de excitação de 56 mW (usando o filtro OD 1,0). A amostra foi colocada dentro da câmara blindada (com acesso ótico por uma janela de quartzo), dum sistema de controlo de temperatura da LINKAM (THMS600) acoplado a uma célula de Peltier (contato em platina) e respetivo controlador de fluxo de azoto líquido. A montagem experimental utilizada na gama de temperaturas dos 20-300 K foi a mostrada na Figura 11 e na gama de temperaturas dos 80-815 K foi utilizada a montagem descrita na figura seguinte.

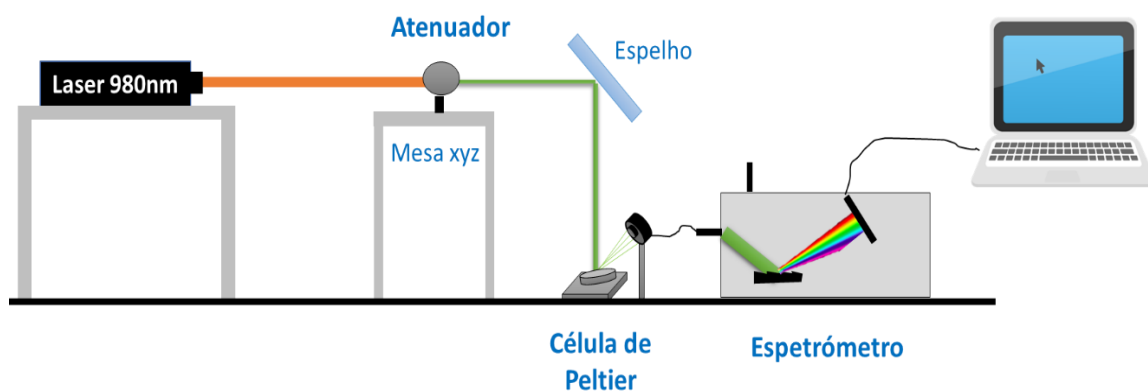


Figura 12- Esquema da montagem do estudo da temperatura local vs UCL, na gama de temperaturas dos 80 aos 815K.

4. Otimização das condições de síntese

Num trabalho anterior a este [31] foi verificado que a inclusão do Mo na estrutura do YbAG:Er, sintetizada por SCS, influenciava de forma positiva a sua UCL assim como as suas propriedades termométricas. Isto mesmo já tinha sido observado noutros trabalhos [3], [6], [35] mas em amostras sintetizadas por processos diferentes. No entanto a incorporação do Mo é um processo difícil devido a vários fatores relacionados com o óxido de Mo, que como explicado em 3.1, estão essencialmente relacionados com a forma como irá reagir com os outros óxidos precursores do YbAG:Er:Mo, pois:

- possui uma temperatura de sublimação relativamente baixa (1155 °C);
- a sua solubilidade em água é muito baixa (10^{-3} g/ml);
- dependendo da temperatura e velocidade da reação exotérmica de síntese poderão existir perdas significativas deste óxido.

Assim, nesta fase do trabalho pretendeu-se identificar quais as melhores condições durante a síntese que permitiriam aumentar a intensidade da UCL, partindo do princípio de que a correta inclusão do Mo na matriz favorecia a UCL. Foi utilizada a formulação, que se descreve de seguida, variando diversos parâmetros do processo de síntese, desde a quantidade de água na solução, diferentes técnicas de aquecimento e de tratamento térmico, etc. A aferição do sucesso de cada parâmetro foi realizada medindo a intensidade da emissão da transição $\{^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{15}$. Após se terem identificado as variáveis do processo de síntese que permitiam um sinal UCL mais intenso foram produzidos diversos lotes de amostra com todas as variáveis fixas para se verificar a reprodutibilidade do processo de síntese. Realizaram-se então ensaios termométricos para aferir da qualidade do material produzido, relativamente aos objetivos pretendidos. Posteriormente foram ainda realizados vários ensaios estruturais para se tentar entender a razão da boa, ou má, qualidade de um conjunto de amostras selecionadas.

Neste capítulo inicialmente serão apresentados os processos responsáveis pela UCL do fósforo YbAG codopado com Er e Mo. De seguida serão apresentados os resultados da variação de parâmetros do processo síntese. Por fim, será apresentada uma breve caracterização estrutural de um conjunto de amostras selecionadas, sintetizadas com diferentes parâmetros, com o objetivo de perceber o que estará na origem da diferente intensidade de UCL observada.

4.1. Processos de UC em YbAG:Er:Mo

Como se pode observar na Figura 13 as emissões UC verde e vermelha observadas têm origem nas transições $\{^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respetivamente. Para ser possível observar essas emissões ocorreram vários processos energéticos a priori. O conhecimento desses processos é de extrema importância para otimização da termometria do material em estudo.

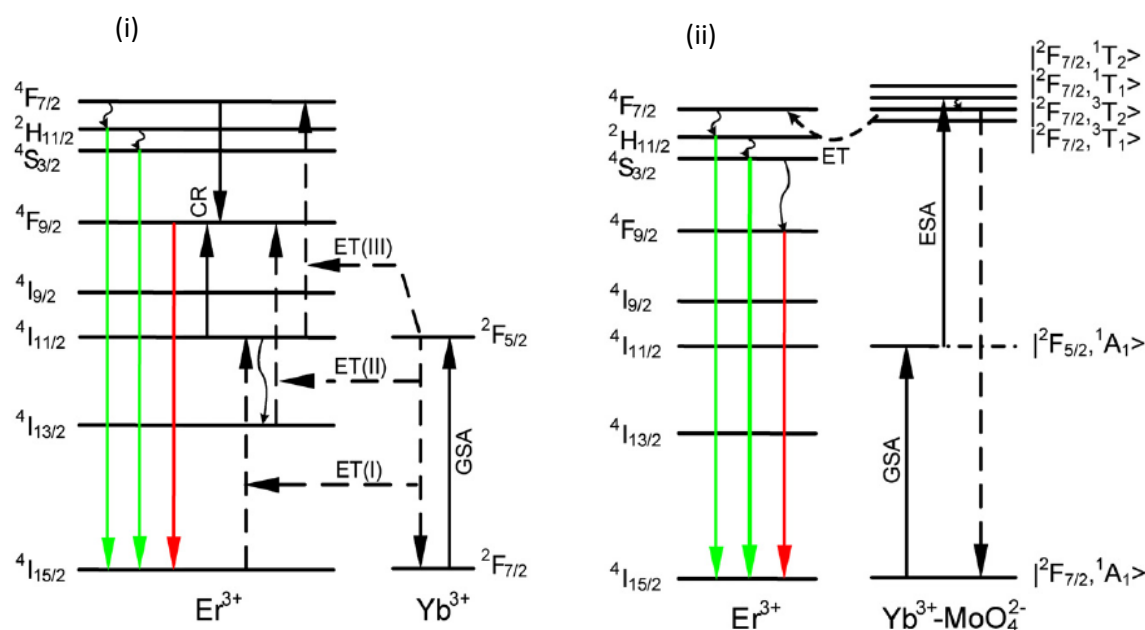


Figura 13 - Diagrama dos processos e níveis de energia das emissões UC do (i) YbAG:Er e (ii) YbAG:Er:Mo quando excitado nos 980 nm. Imagem retirada de [35]. Onde ET é a energia transferida, GSA é a absorção a partir do estado fundamental, CR é o relaxamento cruzado e ESA é a absorção com origem no estado excitado.

Os materiais à base de YbAG dopado com Er^{3+} (Figura 13 (i)) já mostraram ser um dos materiais principais para se observar um bom sinal UCL. O Yb^{3+} apresenta uma grande secção transversal de absorção no IV tornando-se assim num bom fotossensibilizador de modo a superar a dificuldade de absorção por parte do Er^{3+} , que apresenta uma pequena secção transversal de absorção, devido as transições $4f-4f$ serem proibidas por dipolo elétrico [6]. O íão Yb^{3+} , depois da absorção de um fóton na gama dos IV, promove uma transferência de energia (ET) eficiente para o Er^{3+} . No entanto, a população dos níveis intermédios relaxa rapidamente para níveis de energia mais baixos. Para contornar essa situação é necessária a absorção de um segundo fóton, antes de ocorrer essa relaxação, permitindo que por um processo de ESA se povoem os estados de maior energia do Er^{3+} , emissores da banda verde. A introdução do Mo no sistema permite isto mesmo, o que pode ser explicado pelo diagrama de energias apresentado na Figura 13 (ii), onde se pode observar que foi criado um conjunto de estados do dímero $\text{Yb}^{3+}\text{-MoO}_4^{2-}$ com energias próximas dos estados de energia do YbAG [35]. Com a incorporação do Mo a sensibilização passa a ser feita pelo dímero $\text{Yb}^{3+}\text{-MoO}_4^{2-}$ envolvendo os processos de GSA e de ESA na absorção de dois fótons. Este processo é seguido por uma transferência de energia dos estados excitados do dímero para o nível $^4\text{F}_{7/2}$ do íão Er^{3+} (HESET- *High excited state energy transfer*). De seguida através de relaxações não radiativas a população decai para os níveis emissores $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$, decaindo radiativamente para o estado fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$) do Er, produzindo emissão UC verde. A geração da emissão UC vermelha surge da relaxação não radiativa de $^4\text{S}_{3/2}$ para o nível $^4\text{F}_{9/2}$ seguida de decaimento radiativo para o estado fundamental do Er [3] e idealmente deverá ser minimizada para não despovoam os estados emissores de verde.

Segundo a literatura [6] os íons codopantes de Mo e Er^{3+} são distribuídos aleatoriamente nos lugares do íon Yb^{3+} criando alterações na estrutura da rede, como se esquematiza na Figura 14. Nesta, os círculos verdes representam aglomerados de cátions Yb-Mo-Er que funcionam com centros óticos onde se darão os vários processos representados no digrama da Figura 13 (ii).

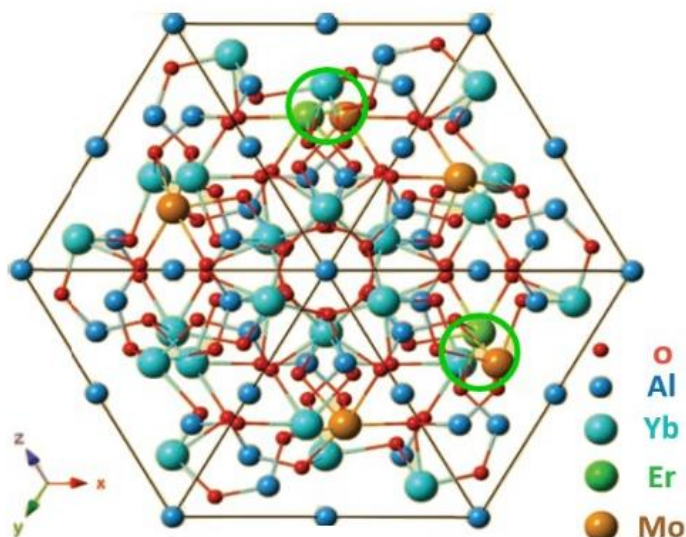


Figura 14- Modelo da estrutura do cristal YaAG:Er:Mo projetado ao longo da direcção [111]. Imagem adaptada de [6].

4.2. Efeitos da homogeneização, aquecimento e tratamento térmico na UCL

A síntese de YbAG:Er:Mo é algo muito complexo de controlar visto ter muitos parâmetros que podem alterar completamente a estrutura do material. De modo a evitar a existência de tantas variáveis sistematizou-se o processo de produção do fósforo, alterando apenas uma variável e deixando o resto do processo constante em cada etapa. Para fazer a comparação da UCL devida as alterações impostas foi usado o método descrito na secção 3.3.1.

4.2.1. Tipo de aquecimento na placa térmica

Inicialmente a variável alterada foi a velocidade de aquecimento da placa térmica responsável pela combustão da solução. A placa possuía três velocidades de aquecimento, que foram utilizadas para, partir de cada velocidade, produzir uma amostra. Os resultados, apresentados na Figura 15 mostram que não existiram alterações significativas (menos ~5%) entre os espetros. Assim optou-se pela utilização da velocidade mais rápida de modo a reduzir o tempo de síntese.

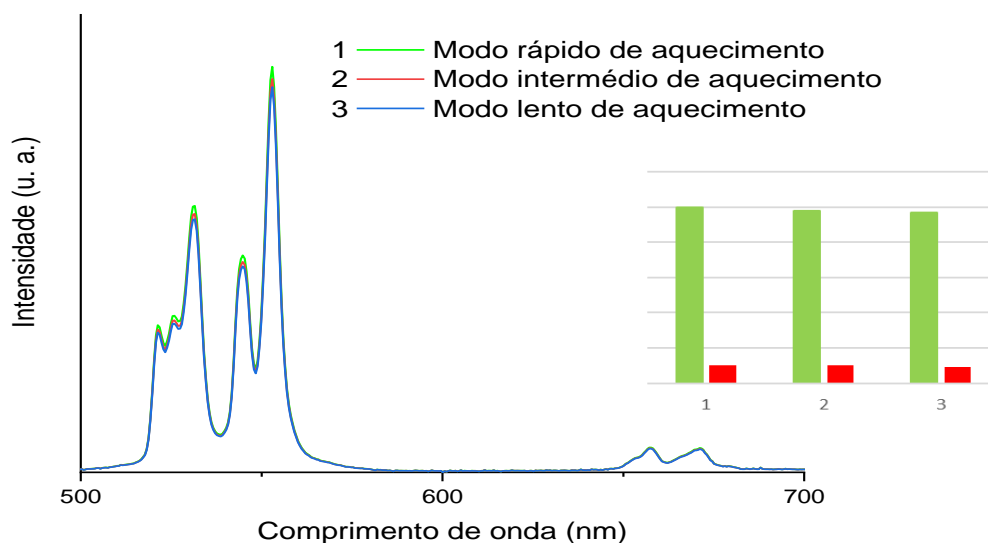


Figura 15-Espectros de intensidade UC em função do comprimento de onda referentes aos modos de aquecimento usados na placa térmica. No gráfico de barras compara-se a área integrada das várias amostras.

Outra variável alterada foi a uniformização do aquecimento da placa térmica. Usando os recursos disponíveis no laboratório, foram encontradas três formas de variar a uniformidade de aquecimento sendo elas apresentadas na Figura 16. O aquecimento (i) da Figura 16 mostrou ser o mais eficiente, uma vez que foi o único que conseguiu a combustão da amostra. O (ii) e (iii) não conseguiram aquecer amostra de modo a ela chegar à temperatura de ignição, mesmo usando grandes tempos de aquecimento. O motivo deste acontecimento deve-se à grande dissipação de calor por parte do cobre. Logo, o teste da uniformização não pôde ser concluído com sucesso, usando então o modo (i) no aquecimento das amostras.

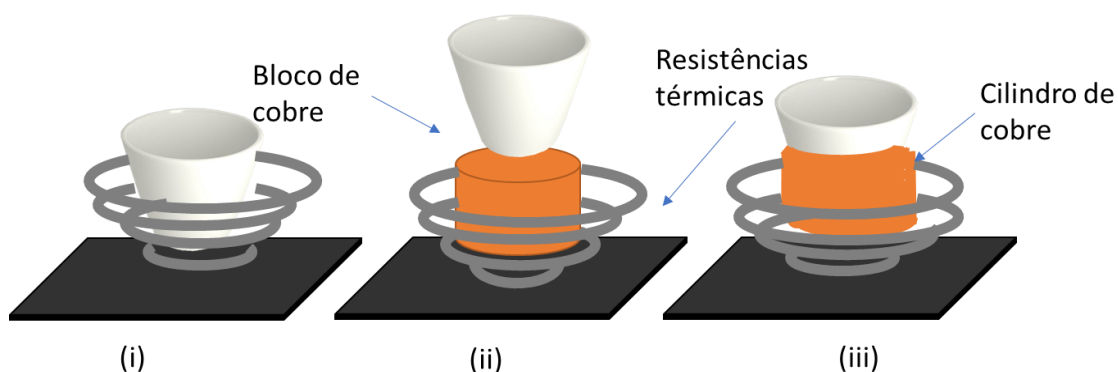


Figura 16- Tipos de uniformização de aquecimento utilizados na placa térmica. (i) cadinho em contato com resistências térmicas. (ii) cadinho apenas sobreposto sobre um bloco de cobre. (iii) cadinho envolvido por um cilindro oco de cobre.

4.2.2. Homogeneização e ignição da reação

Uma vez estabelecido os parâmetros relacionados com o aquecimento na placa térmica, passou-se à comparação das difentes homogeneizações da solução e das diferentes formas de tratamento térmico. Assim que os pós eram pesados e posteriormente misturados foram divididos em dois grupos, os que eram submetidos a uma homogeneização “perfeita” (aspecto idêntico a água) e os outros eram homogeneizados de forma parcial (era feita a diluição de todos os pós granulados e o líquido ficava com uma tonalidade esbranquiçada). Esses dois grupos eram levados diretamente ao forno (1200 °C) ou passavam antes pela placa térmica e só depois iam ao forno. Dentro dessa divisão ainda havia outra subdivisão que era os pós irem ao tratamento térmico (no forno) colocados em cadinhos com e sem tampa. De modo obter uma melhor compreensão desta comparação pode-se recorrer à Figura 17.

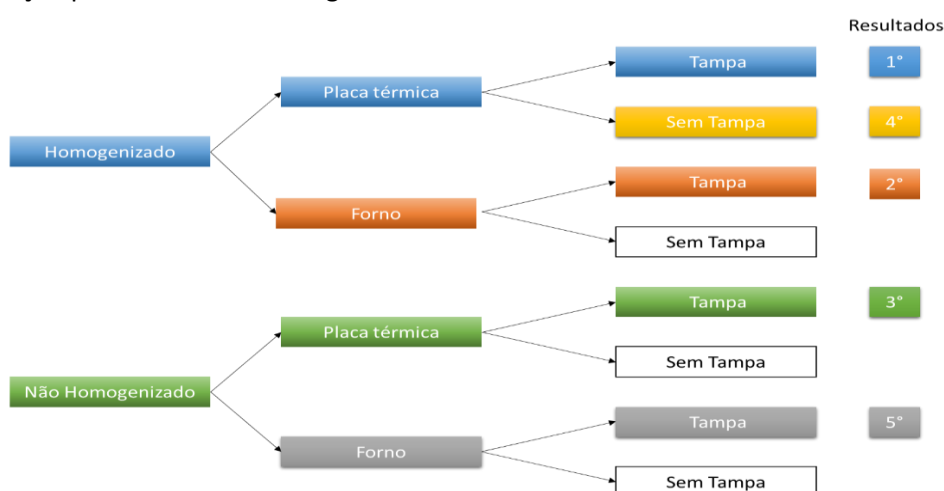


Figura 17- Diagrama dos diferentes modos de homogeneização e ignição da reação a que as amostras foram submetidas e suas respectivas classificações.

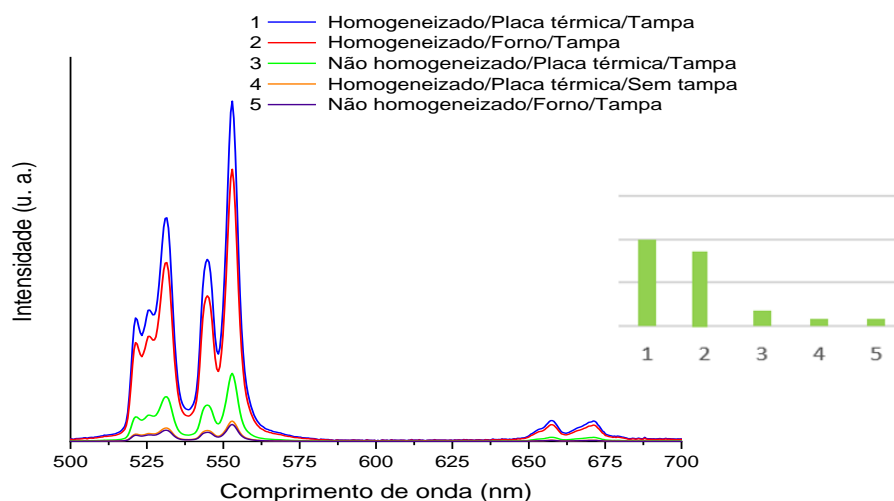


Figura 18- Espectros de intensidade UC em função do comprimento de onda, referentes a diferentes modos de homogeneização e ignição da reação. No gráfico de barras compara-se a área integrada das várias amostras.

A partir da intensidade UC apresentada na Figura 18, foi possível a classificação de eficiência feita no diagrama a cima. Onde se concluiu, que a melhor maneira de produzir os pós era homogeneizando completamente a solução, levando posteriormente à placa térmica e por fim colocar os pós num cadinho tapado no forno para a realização do tratamento térmico. As amostras que não tem classificação tiveram emissões tão fracas que não foi possível a sua distinção do ruído. A utilização da tampa surge de duas ideias:

- influenciar as correntes de convecção da amostra, ou seja, a termodinâmica da reação, levando à diminuição da temperatura local que por sua vez diminui a difusão dos átomos de Mo da rede.
- Limitar, ainda que grosseiramente, a quantidade de oxigénio disponível para a reação. A diminuição de oxigénio poderá impedir/reduzir a sua incorporação na rede, limitando assim os possíveis locais para incorporar o Mo. Com mais Mo incorporado espera-se promover um maior número de dímeros resultando numa UCL verde mais eficiente.

Num ensaio exploratório (não apresentado) experimentou-se tapar completamente o cadinho ou tapar apenas parcialmente, tendo-se verificado que era preferível não tapar completamente o cadinho. Assim os ensaios apresentados foram todos realizados com uma tampa que não tapava completamente o cadinho.

4.2.3. Variação de parâmetros do tratamento térmico.

Com o intuito de maximizar ao máximo a síntese foram estudados vários parâmetros do tratamento térmico. Durante todos os estudos apresentados anteriormente os parâmetros do tratamento térmico foram mantidos constantes. Esses parâmetros consistiam em colocar um cadinho com 0,7 g de pó numa rampa de aquecimento de 1h30m dos 23 °C até aos 1200 °C, seguindo-se outra rampa com uma temperatura constante de 1200°C durante 1h e por fim um arrefecimento até à temperatura ambiente de acordo com a inércia do forno.

O primeiro parâmetro estudado, usando o melhor processo de síntese encontrado na secção anterior, foi a variação da temperatura do forno (todas as outras variáveis foram mantidas constantes). Na Figura 19 apresentam-se os resultados deste estudo, onde podemos concluir que usar a temperatura de 1200°C continuou a ser a melhor opção.

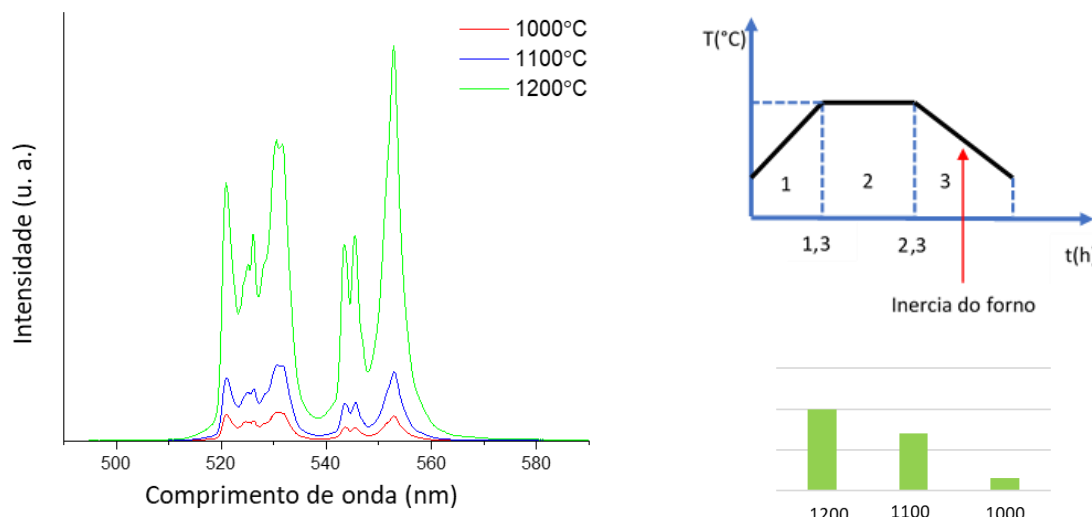


Figura 19 - Espectros de intensidade UC em função do comprimento de onda, referentes à variação da temperatura do tratamento térmico. No gráfico de barras compara-se a área integrada das várias amostras. Apresenta-se ainda o diagrama representativo das rampas usadas no tratamento térmico.

O segundo parâmetro alterado foi o tempo de estágio dos pós na rampa constante de aquecimento (2). A partir da Figura 20 (i), podemos deduzir que a exposição dos pós durante uma 1 hora foi o que mostrou melhores resultados, contudo a exposição de 30 minutos também se revelou ser bastante eficiente. Por outro lado, o estágio de 90 minutos teve um péssimo resultado.

Para finalizar a otimização da síntese, o último parâmetro alterado foi a quantidade de pó colocada no cadinho. O cadinho que continha a menor quantidade de pó (camada mais fina) mostrou ter a melhor eficiência (Figura 20 (ii)). Este resultado já era esperado, porque uma camada mais fina de pó garante uma melhor uniformização de todo o tratamento térmico que por sua vez, irá contribuir para uma distribuição mais ordenada dos iões de Mo na rede favorecendo a formação dos centros óticos na forma de dímeros resultando numa emissão verde mais intensa.

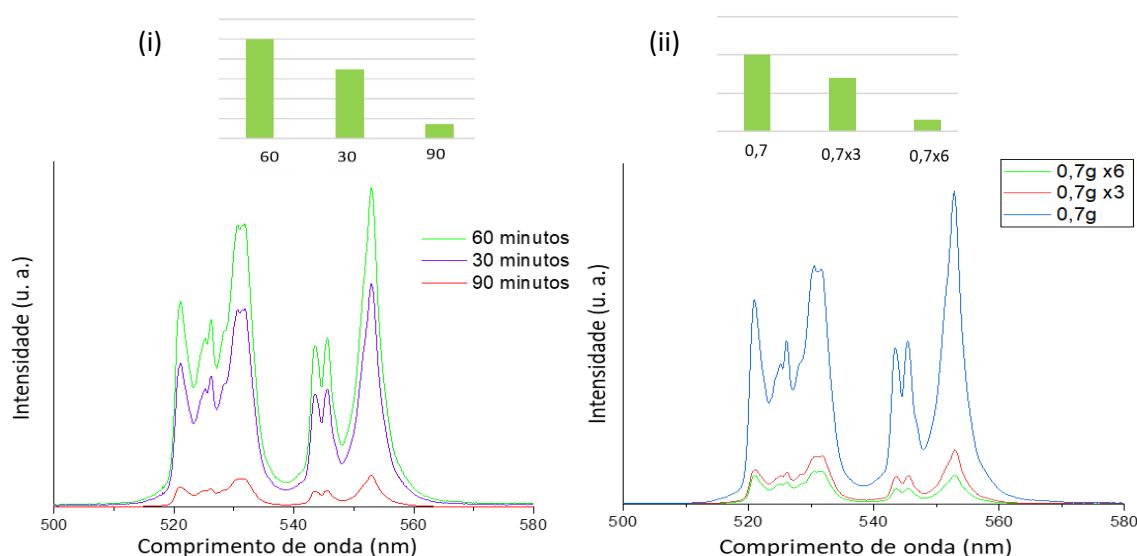


Figura 20- Espectros de intensidade UC em função do comprimento de onda, referentes a (i) tempo do tratamento térmico e (ii) à quantidade de pó colocada no cadinho para o tratamento térmico. No gráfico de barras compara-se a área integrada das várias amostras

4.3. Caracterização estrutural das amostras

Com o objetivo de perceber os motivos da diferente intensidade de emissão de amostras sintetizadas sob diferentes condições procedeu-se à caracterização estrutural por difração de raios-X de algumas amostras representativas dos vários ensaios realizados. Os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 21 e comparados com padrão de referência JCPDS 73-1369 (YbAG). As várias amostras correspondem as seguintes condições (sendo iguais todos os outros parâmetros não referidos):

- Amostra 1: Homogeinizada/Placa térmica/Forno com tampa (T 1100K);
- Amostra 2: Homogeinizada/Placa térmica/Forno com tampa;
- Amostra 3: Homogeinizada/Placa térmica/Forno sem tampa;
- Amostra 4: Não homogeinizada/Placa térmica/Forno sem tampa.

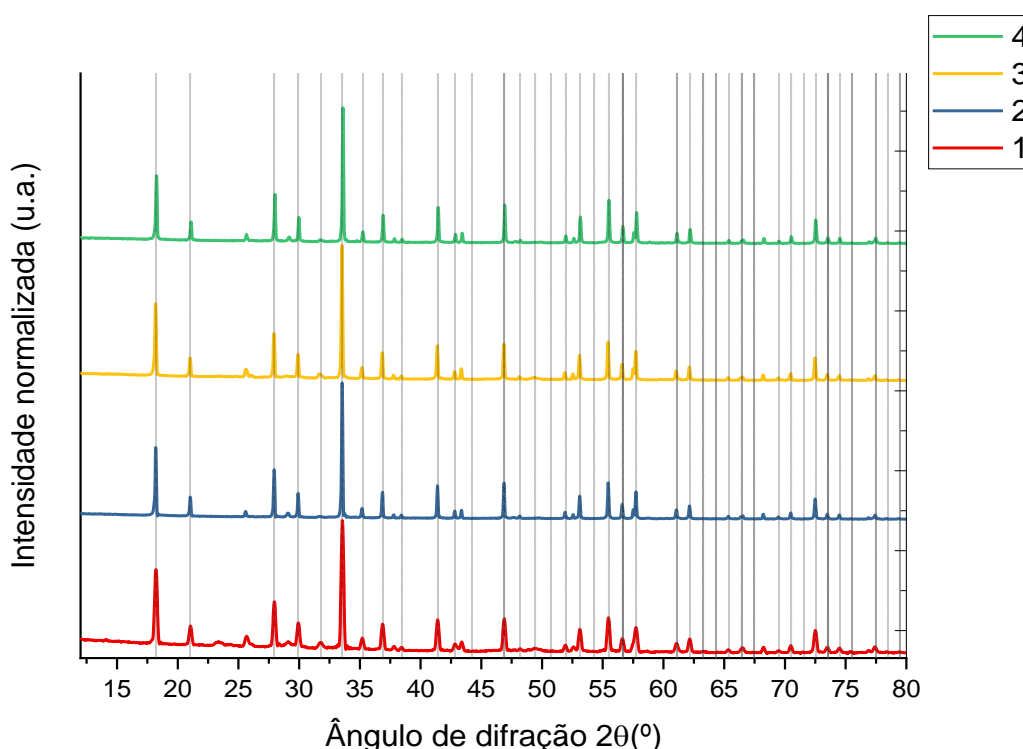


Figura 21- Difractogramas do pó YbAG:Er:Mo, para amostras com diferentes intensidades de UCL.

Dos resultados apresentados é evidente que além das reflexões dos planos da fase maioritária de YbAG são igualmente visíveis reflexões para ângulos 2θ não indexados pelo padrão de referência. O estudo por comparação de diferentes padrões de referência destas reflexões minoritárias, permitiu relacioná-las com a existência de óxido de alumínio (referência JCPDS 01-082-1399) e/ou Hidróxido de nitrato de itérbio hidratado (referência JCPDS 00-027-0962) e/ou óxido de érbio (referência JCPDS 01-077-0463) e/ou óxido de itérbio (referência JCPDS 00-033-1452). Não foi possível realizar uma análise de Rietveld sobre estes resultados, no entanto, pelas intensidades relativas das várias reflexões, extra YbAG, observadas presume-se que estes materiais existam em pequena quantidade.

Tabela 3- Parâmetros de rede, tamanhos de cristalite e tensão interna para as diferentes amostras.

Amostra (emissão)	Tamanho da cristalite ± 5 (nm)	Parâmetro de rede $\pm 0,02$ (Å)	Tensão interna (%)
2 (melhor)	79	11,94	0,15
1 (pouco menor)	40	11,94	0,30
4 (muito menor)	58	11,92	0,21
3 (pior)	70	11,94	0,17

A análise ao tamanho da cristalite (onde se assumiu uma contribuição desprezável do alargamento experimental), tensão interna e parâmetro da rede cúbica do YbAG obtidos pelas eq. (3.2) e (3.3), foi realizada unicamente para a reflexão mais intensa numa posição angular tal que a única contribuição para a mesma era do YbAG. Os resultados estão apresentados na Tabela 3 mas não permitem estabelecer uma relação clara entre nenhum destes parâmetros e a boa ou má emissão da amostra, pelo que, nesse sentido, são inconclusivos. De referir que a análise do tamanho da cristalite e da tensão interna foi efetuada por exclusão, isto é, apenas se considerou a contribuição individual de um destes parâmetros para a largura experimental, e não a sua mistura. A conclusão que permitem retirar é de que, na generalidade, o parâmetro de rede é um pouco maior (cerca de 0,1%) que o esperado a partir do padrão de referência utilizado ($a=11,931$ Å), ainda que as diferenças estejam contidas no erro experimental associado ao ângulo de difração.

5. Caracterização termométrica

No capítulo anterior foi feito o estudo para otimizar o processo de sínteses de YbAG:Er:Mo pelo método de SCS. Uma vez obtido o melhor procedimento de produção das amostras passamos ao estudo da termometria. Neste capítulo serão relatados os estudos óticos e termométricos mais importantes para a caracterização de amostras para uma futura utilização num termómetro. Essas características serão o comportamento do material com diferentes densidades de excitação e temperaturas, a sua resposta, sensibilidade e gama de temperaturas em que pode ser utilizada enquanto sensor de medição de temperaturas. Realizaram-se ainda alguns ensaios preliminares de reprodutibilidade da síntese (mesmo processo de síntese, mas realizada em tempos diferentes), que consistiram na repetição dos estudos óticos e termométricos para as diferentes amostras.

5.1. Origem da UCL observada

Como já referido a densidade de excitação está diretamente relacionada com a intensidade da UCL e esta com os processos de transferência de energia que lhe dão origem. Na Figura 22 (i) e (ii) estão apresentados os espectros de UCL para várias densidades de excitação à temperatura de 298 K e 20 K, respetivamente. Os espectros de baixa temperatura foram medidos numa gama de densidade de excitação de 2,9 mW.mm⁻² a 74,7 mW.mm⁻², já os espectros à temperatura ambiente foram medidos entre 1,3 mW.mm⁻² a 102,9 mW.mm⁻². Não foi usado a mesma gama de densidades de excitação porque, para baixas temperaturas quando a potência de excitação era elevada induzia um aquecimento instantâneo na amostra prejudicando a veracidade das medidas. Por outro lado, para potências muito baixas a intensidade de emissão era fraca o que implicaria uma baixa SNR.

Com o aumento da densidade de excitação a intensidade das emissões na gama de comprimentos de onda do vermelho (⁴F_{9/2}) e verde (²H_{11/2} e ⁴S_{3/2}) aumentaram, como espectável a partir da eq. (2.1). Acima de 6,8 mW.mm⁻² de excitação observa-se nitidamente uma nova gama de emissão nos comprimentos de onda do violeta (²H_{9/2}), centrada nos 410 nm. Esta emissão reflete a possível existência de um processo de UC envolvendo 3 fótons (Figura 22), uma vez que o povoamento do estado ²H_{3/2} não é possível com apenas 2 fótons, como no caso das emissões verdes e vermelhas.

Pode-se observar que no caso dos espectros de emissão a baixa temperatura a intensidade da banda verde, referente ao estado ²H_{11/2}, é muito inferior à da banda referente ao estado ⁴S_{3/2}, à temperatura ambiente estas bandas possuem intensidades comparáveis. Este acontecimento devesse ao facto da banda verde ²H_{11/2} aumentar com o aumento da temperatura, como poderá ser visto na secção 5.3 e que no fundo reflete os princípios que estão por trás da utilização de TCLs para o sensoriamento da temperatura.

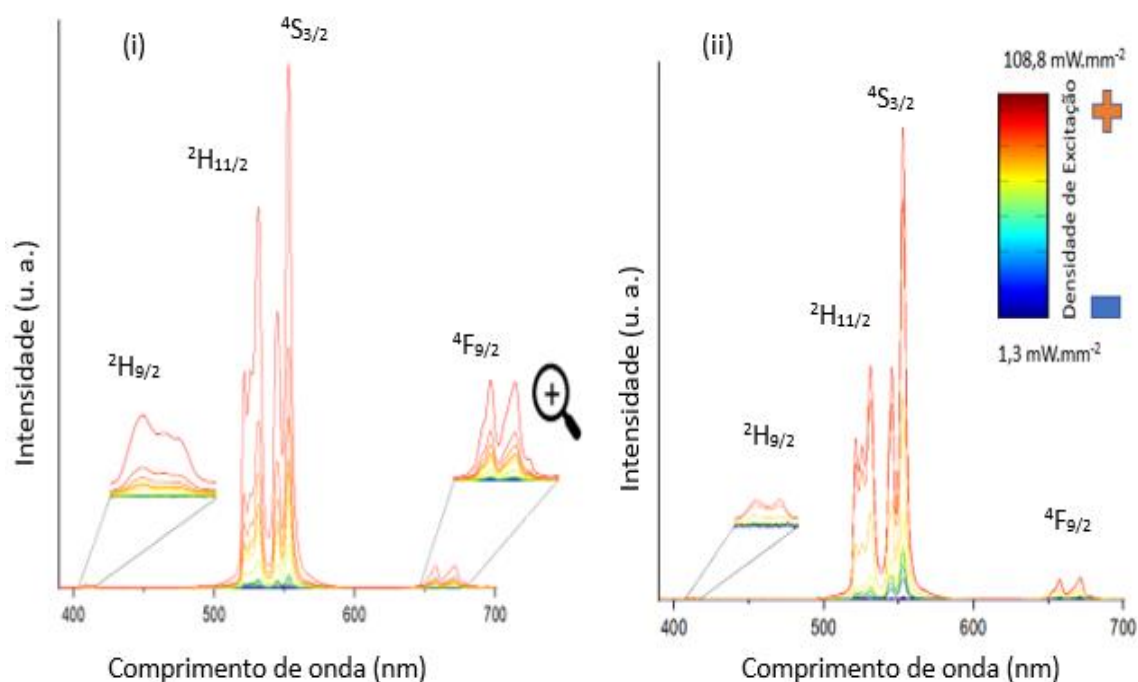


Figura 22 - Espectros da intensidade de UCL com variação da densidade de excitação para a temperatura ambiente (i) e baixa temperatura (ii).

A partir da regressão linear do logaritmo da intensidade de emissão UC em função do logaritmo da densidade de excitação chegamos ao valor de declive da emissão verde, vermelha e violeta. Esse declive irá indicar o nº de fótons envolvidos nos processos UC para temperaturas bem diferentes (20K e 289K, temperatura baixa e ambiente, respetivamente). Idealmente a maior eficiência dos processos UC ocorre quando os declives se aproximam de números inteiros, indicando o número de fótons envolvidos no processo UC.

A baixa temperatura os valores de declive das bandas verdes, vermelha e violeta são $2,1 \pm 0,2$; $1,7 \pm 0,2$; $2,6 \pm 0,1$ (Figura 23 (i)) respetivamente; já para a temperatura ambiente são $1,98 \pm 0,02$; $1,63 \pm 0,02$; $2,1 \pm 0,2$ (Figura 23 (ii)). Para ocorrer UC o sistema requer no mínimo 2 fótons, quando o valor do declive é inferior a 2 indica a existência de processos que despovoam os estados emissores correspondentes. Quando é superior a 2 poderá indicar a existência de processos usando 3 fótons de modo a povoar os respetivos estados emissores ou poderá indicar a existência de outro mecanismo que esteja a povoar o estado responsável pela emissão verde em simultâneo.

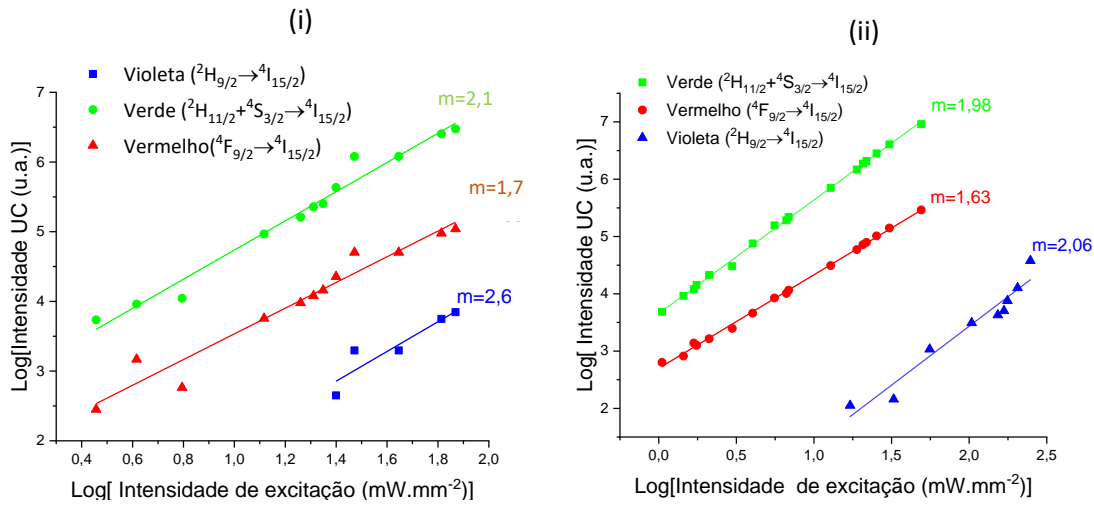


Figura 23 - Regressão linear do logaritmo da intensidade de UC em função do logaritmo da densidade de excitação para baixa temperatura (i) e para a temperatura ambiente (ii).

5.2. Efeito da densidade de excitação na temperatura local induzida.

Um fator muito importante, quando se pretende utilizar o método FIR para sensoriamento de temperatura, é que a intensidade de excitação no IV não induza um aquecimento no material, caso contrário o FIR irá refletir essa temperatura local e não a temperatura que se pretende medir. Esta situação é particularmente problemática quando se está a medir baixas temperaturas, em que um pequeno aumento de T induzido pode ser da ordem da temperatura que se pretende medir. Por outro lado, é sempre necessário utilizar uma densidade de excitação capaz de gerar uma intensidade de emissão mensurável com baixo SNR, o que poderá implicar o aumento de tempo de medida, utilizando intensidades de excitação mais baixas.

Para se estudar este problema obtiveram-se espectros da UCL verde para diversas intensidades de excitação, após diferentes tempos de exposição da amostra à radiação de IV, garantindo que em cada uma delas se usou o menor tempo de aquisição possível para ainda se obter um sinal mensurável. Estes tempos de aquisição foram definidos por ensaios prévios, obtendo espectros rápidos consecutivos e analisando a influência do tempo de aquisição na alteração do sinal.

Se, numa sequência de espectros a diferentes intensidades de excitação, ou ao longo do tempo, não existir um aumento induzido de T, será de esperar que a FIR se mantenha constante, pois apenas depende da temperatura a que se encontra a amostra. Assim, calculou-se o FIR para cada intensidade de excitação e verificou-se a partir de que intensidade de excitação o seu valor começava a subir. Esta intensidade de excitação define a intensidade máxima a que é possível excitar a UCL sem induzir um aquecimento extrínseco.

Na Figura 24 apresenta-se o resultado dos testes, efetuados à temperatura ambiente, para verificar como a intensidade de excitação induzia um aumento da temperatura local na amostra. Em função destes resultados foram posteriormente definidos os parâmetros de aquisição de

espectros utilizados na secção seguinte. Foi utilizada a montagem experimental descrita na secção 3.3.2 e as intensidades de excitação foram variadas entre 5,5 mW.mm⁻² e 20,5 mW.mm⁻².

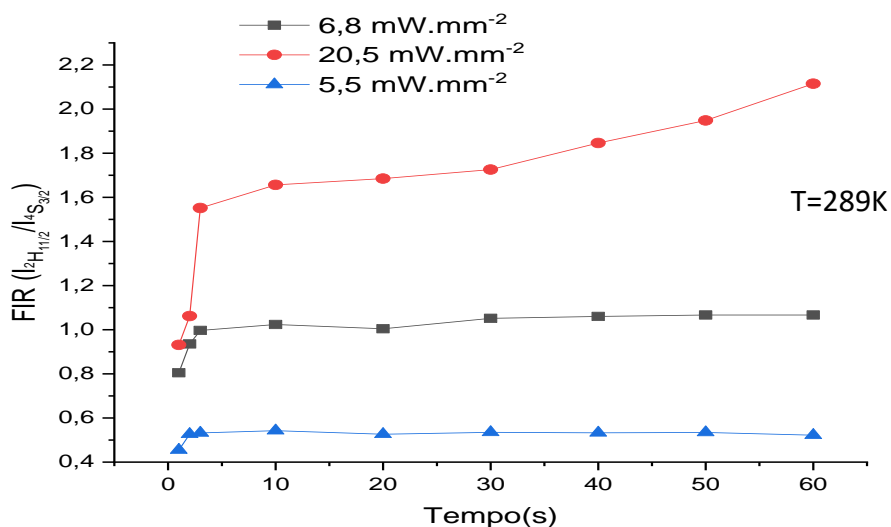


Figura 24- FIR em função do tempo de exposição para diferentes intensidades de excitação, obtido á temperatura ambiente.

Dos resultados obtidos na Figura 24 foi possível concluir que:

- a) existiu sempre, independentemente da potência de excitação utilizada, um aquecimento rápido induzido na amostra, verificado pela brusca subida do FIR nos primeiros segundos,
- b) para potências de excitação baixas (tipicamente menores que 10 mW.mm⁻²), após o aquecimento inicial rapidamente induzido na amostra, não se observava alterações relevantes do FIR com o tempo de exposição,
- c) a intensidade de excitação não deve ultrapassar os 6,8 mW.mm⁻², sendo este o valor que possui o melhor compromisso entre aquecimento induzido versus SNR.

Posteriormente foram realizados vários testes, a baixa temperatura, no sentido de identificar um tempo de aquisição dos espectros (tempo de exposição contínua à radiação IV) a ser utilizado nos ensaios de caracterização termométrica. Destes testes conclui-se que para temperaturas menores que 200 K, mesmo usando baixa intensidade de excitação (6,8 mW.mm⁻²) a amostra não deve ser continuamente exposta por mais de 2-3 s para evitar o seu aquecimento induzido.

5.3. Dependência da UCL com a temperatura

Na Figura 25 pode ser observado o comportamento das bandas de emissão verde (²H_{11/2} e ⁴S_{3/2}) com a temperatura (20 a 815K) numa atmosfera controlada de azoto. Foi utilizada a montagem experimental descrita na secção 3.3.3 e utilizando uma *grating* de 1200 linhas/mm centrada nos 545 nm, para aumentar a resolução espectral na zona da emissão verde.

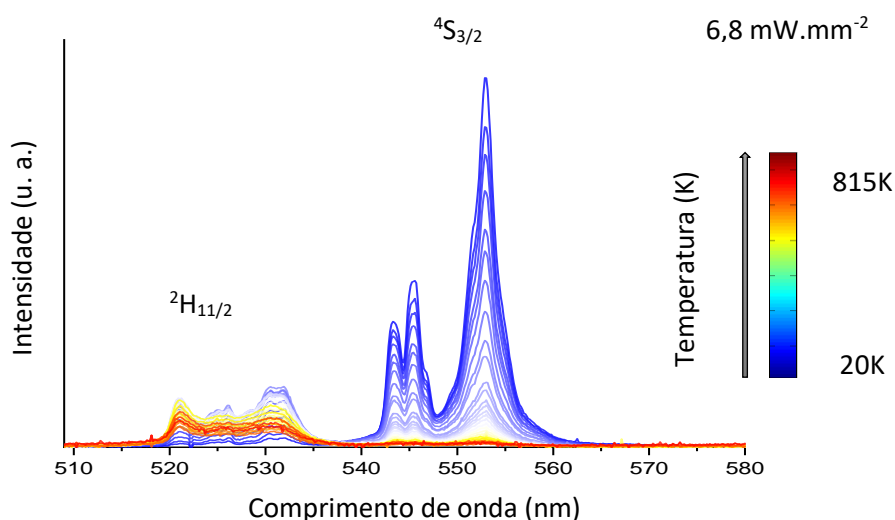


Figura 25- Espectros de emissão UC verde a diferentes temperaturas.

A emissão do nível $^2H_{11/2}$ só começa a ser visível para $T > 50$ K, confirmando que o *spot* do laser não gerou aquecimento local significativo na amostra. A intensidade da emissão a partir deste nível aumentou de forma acentuada dos 50 K até aos 450 K, diminuindo sempre daí para frente. A partir dos 650 K não se pode tirar conclusão dos resultados obtidos uma vez que a SNR era demasiado baixa.

Para temperaturas até aos 450 K a termalização entre as populações dos dois estados emissores provoca um aumento contínuo da população do nível $^2H_{11/2}$ e a respetiva diminuição da população do nível $^4S_{3/2}$. A partir dessa temperatura tanto a população de $^4S_{3/2}$ como de $^2H_{11/2}$ sofrem uma diminuição, tendencialmente para zero, uma vez que com o aumento da temperatura ocorre o aumento das taxas de relaxações não radiativas, despovoando os níveis emissores. Na Figura 26 podemos ver mais claramente o comportamento da emissão verde, através da dependência da área integrada total das duas bandas com a temperatura.

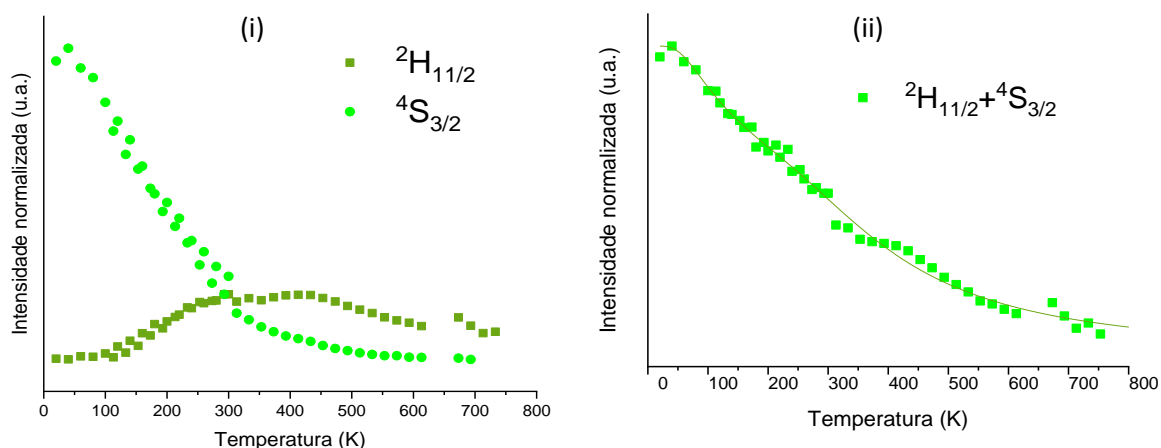


Figura 26- (i) Intensidade das emissões $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ em função da temperatura (ii) Intensidade total da emissão verde ($^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$) em função da temperatura e curva de ajuste aos dados experimentais dada pela equação 5.1 .

Para interpretar a diminuição da intensidade com a temperatura optou-se por modelar a intensidade total da emissão verde com uma equação derivada da equação de Arrhenius eq. (5.1), presumindo a existência de dois mecanismos de despovoamento dos estados emissores, com diferentes energias de ativação:

$$\frac{I(T)}{I_0} = (1 + C_1 e^{-\frac{E_{a1}}{K_B T}} + C_2 e^{-\frac{E_{a2}}{K_B T}})^{-1} \quad (5.1)$$

onde $I(T)/I_0$ é a intensidade de emissão em função da temperatura, E_{a1} e E_{a2} são as energias de ativação dos processos térmicos de extinção a baixa temperatura e altas temperaturas, respetivamente, C_1 e C_2 são constantes que se relacionam com a densidade dos centros de recombinação não radiativos da amostra e K_B é a constante de Boltzman [36][37][38][3]. Os parâmetros obtidos do melhor ajuste da eq. (5.1) aos dados experimentais (Figura 26 (ii)) foram $E_{a1}=150\pm10 \text{ cm}^{-1}$, $E_{a2}=1000\pm80 \text{ cm}^{-1}$, $C_1=1,3\pm0,2$ e $C_2=38\pm7$.

Inicialmente (entre 20-40 K) observa-se um ligeiro aumento da intensidade de emissão que pode ser interpretado como devido à redistribuição térmica pelos estados vibracionais do estado misto 3T_1 do dímero (Figura 13), presumindo-se, portanto, que esse estado se encontra energeticamente pouco abaixo do estado $^4F_{7/2}$ do Er^{3+} . Pelos resultados do modelo de extinção parametrizado podemos deduzir da existência de um processo dominante com energia de ativação de 1000 cm^{-1} , o que poderia ser justificado pela mediação de fonões do YbAG (o fonão de mais elevada energia do YbAG possui cerca de 900 cm^{-1}). O outro processo, com uma energia de ativação de 150 cm^{-1} , é pouco relevante (peso de 1,3 em 38).

5.4. Características termométricas

Todo o trabalho de otimização da amostra YbAG:Er:Mo advém de dois objetivos principais:

- Desenvolvimento e aperfeiçoamento das características enquanto sensor para utilizar em termometria pela técnica de FIR, nomeadamente a sensibilidade e a estabilidade térmicas.
- Garantir que a técnica de síntese permite uma elevada reprodutibilidade das características opto-térmicas do material quando produzido em diferentes lotes.

A realização destes objetivos tornará o material sintetizado um excelente candidato para ser utilizado como elemento sensor num termómetro com aplicação industrial.

Para que a amostra em estudo se possa considerar um sensor de temperatura é necessário fazer uma calibração do FIR em função da temperatura, de modo a conhecer o seu comportamento. O FIR foi determinado a partir da razão de intensidade entre as bandas de emissão $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ dos espectros apresentados na Figura 25. Em função dos ensaios que mostraram um aquecimento induzido para baixas temperaturas e da SNR obtida perante os constrangimentos de tempo de exposição, optou-se por realizar a calibração apenas para temperaturas entre 200 K e 620 K. Nesta gama, a amostra apresenta um comportamento exponencial que vai de encontro ao previsto pela eq.(2.7), como se pode verificar na Figura 27, onde também se apresenta a curva de ajuste, e respetivos parâmetros, à equação referida.

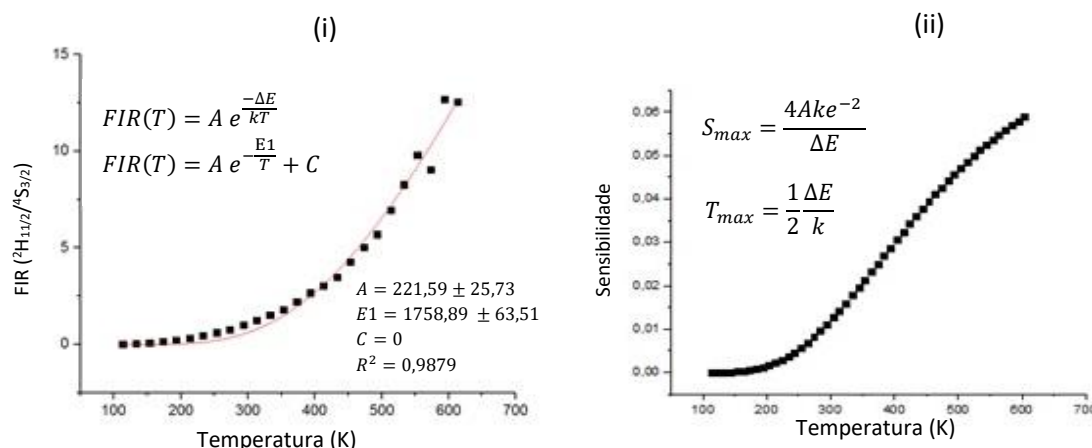


Figura 27 – (i) FIR da emissão UC verde ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) em função da temperatura na gama dos 100 aos 620K e (ii) variação da sensibilidade com a temperatura.

Com base nestes resultados foram determinados os valores de $\Delta E = 1237 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ e do parâmetro pré-exponencial $A = 222 \pm 26$. A partir destes valores e da eq. (2.8) calculou-se a sensibilidade absoluta em função da temperatura, que se apresenta na figura anterior e o valor máximo dessa sensibilidade, $S_{max} = (58 \pm 4) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, foi obtido para a temperatura máxima estudada (613 K) o que indicia um possível aumento da sensibilidade para temperaturas superiores. O valor de sensibilidade obtido é cerca de três vezes superior ao melhor valor até agora reportado para estes materiais [31].

Medindo a diferença de energia entre os estados $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ no espectro de mais baixa temperatura pela diferença espectral entre os primeiros níveis de Starck de cada banda obteve-se o valor de 900 cm^{-1} que foi utilizado na eq. (2.10) obtendo-se um valor de $\delta = 0,37$. Este valor é elevado, comparativamente a outros materiais com elevada eficiência de UCL, indicativo da existência de outros processos, que não os de emissão induzida por UC, que alteram a população dos estados emissores termicamente acoplados.

5.4.1. Ensaios de histerese térmica

Uma característica essencial para um termómetro é que a sua resposta não sofra de histerese térmica. Para testar esta característica realizou-se um estudo que consiste na análise do comportamento do FIR na subida da temperatura e posteriormente na descida da temperatura.

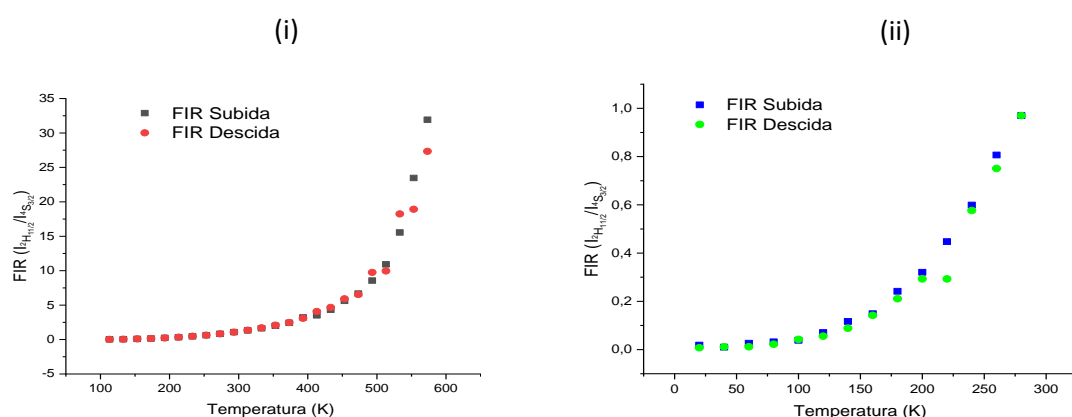


Figura 28- Análise do comportamento do FIR na subida e descida de temperaturas. (i) Gama de altas temperaturas; (ii) Gama de baixas temperaturas.

Na Figura 28 são apresentados os resultados dos ensaios efetuados e pelos resultados obtidos, pode-se afirmar que a amostra quando exposta a condições muito agressivas de temperatura não perde as suas características enquanto sensor térmico.

5.4.2. Ensaios de reprodutibilidade

Como referido anteriormente a reprodutibilidade é um conceito muito importante quando pensamos num produto de aplicabilidade industrial. Para testar a reprodutibilidade foram feitos novamente todos os estudos apresentados neste capítulo, utilizando novas amostras produzidas nas mesmas condições.

Na Figura 29 apresentam-se os resultados dos testes, com uma amostra diferente, do logaritmo da intensidade de UC em função do logaritmo da densidade de excitação a baixa e alta temperatura. Quando comparados com os resultados apresentados na Figura 23 observamos que são bastante semelhantes.

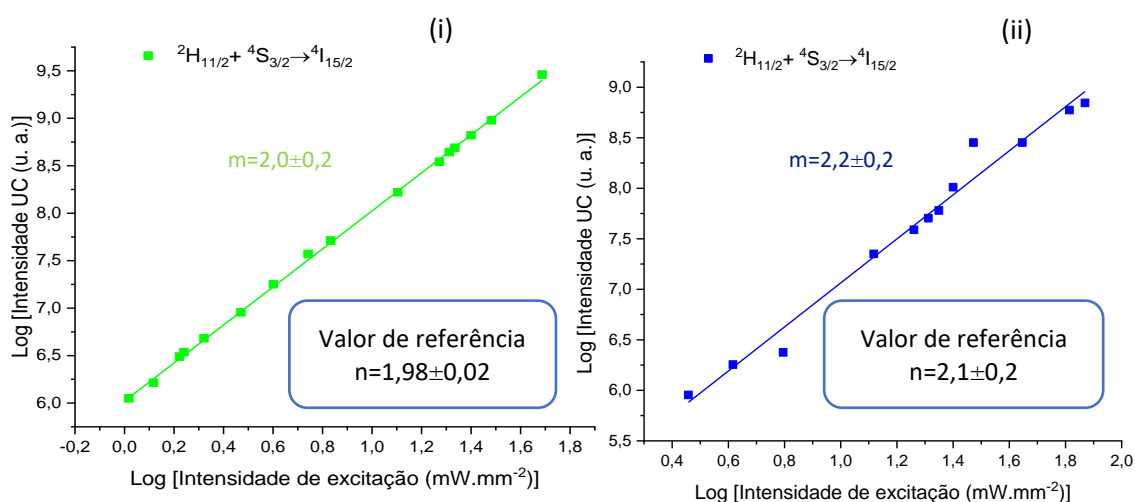


Figura 29- Regressão linear do logaritmo da intensidade de UC em função do logaritmo da densidade de excitação da nova amostra para a temperatura ambiente (i) e baixa temperatura (ii).

Na Figura 30 apresenta-se a variação do FIR com a temperatura para 3 novas amostras produzidas com os mesmos parâmetros, mas de lotes diferentes. Observa-se que as amostras possuem comportamento bastante idêntico, em que, as variações de amostra para amostra deverão simplesmente dever-se à recolha e tratamento dos dados, em particular na definição da linha base das duas emissões verdes. Pode-se então concluir que a repetibilidade das amostras está de certo modo garantida.

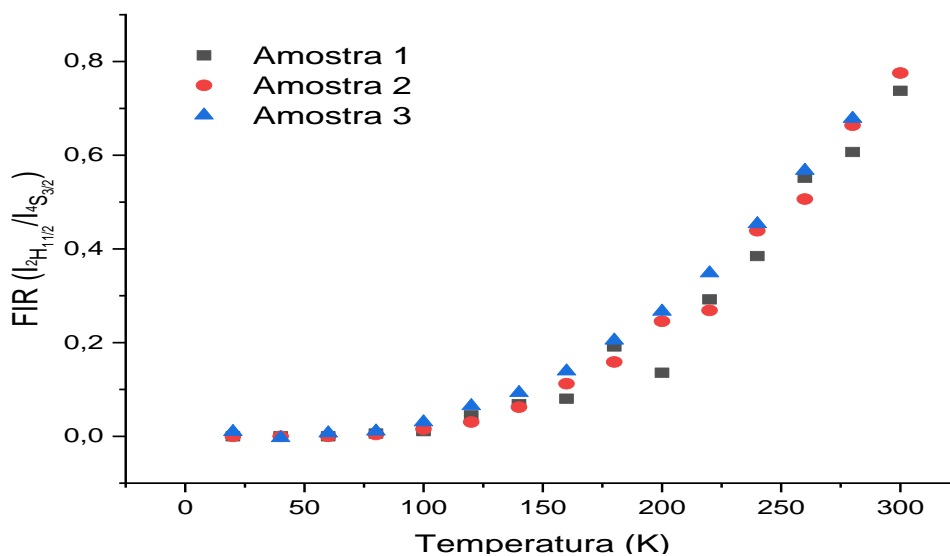


Figura 30- FIR da emissão UC verde ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) em função da temperatura para 3 amostras produzidas sobre as mesmas condições.

6. Conclusões e perspectivas futuras

Com este trabalho realizou-se uma otimização da síntese da granada de itérbio e alumínio (YbAG) codopada com Er (érbio) e Mo (molibdénio) usando o método da autocombustão em solução (SCS).

Esta otimização possuía um grau acrescido de dificuldade devido á reduzida solubilidade e baixa temperatura de sublimação do óxido de Mo utilizado. No entanto a sua incorporação na matriz é essencial para obter elevadas intensidades de UCL. Para a matriz poder melhorar a sua emissão é necessário que o número de dímeros formados na rede seja o maior possível, mas sem que efeitos de transferência de energia, devido à proximidade inter iónica, provoquem o despovoamento dos estados emissores.

Por tudo isto, houve a necessidade de estudar os principais parâmetros que poderiam afetar diretamente a incorporação ou não do Mo na matriz. Deste estudo obteve-se um processo padronizado que garante um material otimizado. Esse padrão, de forma muito resumida, consiste no uso de uma solução totalmente diluída dos reagentes precursores, seguida de um aquecimento usando temperatura moderada até à formação de cinzas (aglomerados de pós porosos constituídos por partículas submicrométricas), moagem manual dos pós, colocação de uma camada o mais fina possível de pó num cadinho e por fim fazer um tratamento térmico a 1200 °C (durante 1h) com a utilização de uma tampa parcial. O produto final resultante deste método mostrou ter uma sensibilidade máxima cerca de três vezes superior, para temperaturas semelhantes, quando comparado com o único trabalho reportado que recorreu às mesmas técnicas [31].

Depois de todo o processo de otimização da síntese, os estudos da caracterização termométrica mostraram que o fósforo YbAG:Er:Mo possui características interessantes enquanto sensor ótico de temperatura, numa gama alargada de temperaturas entre os 100 K e os 620 K, possivelmente até para temperaturas superiores. Contudo para obter medidas precisas acima dos 620K seria necessário utilizar um equipamento de deteção com maior sensibilidade que o utilizado pois, para obter uma boa razão sinal/ruído acima dessas temperaturas com o equipamento disponível, eram necessários tempos de aquisição demasiado longos para que o sensor fosse viável comercialmente, podendo a aquisição de um espectro demorar em média 30 minutos. Outra solução será a utilização de sistemas de acoplamento ótico mais eficientes que os utilizados permitindo que o sinal que chega ao sistema de deteção seja superior, logo maximizando a SNR.

Através da comparação direta das características termométricas de várias amostras produzidas pelo mesmo método, mas de lotes diferentes podemos concluir que foi conseguida a reprodutibilidade, visto terem comportamentos semelhantes. Também a histerese térmica se revelou desprezável ainda que, para se poder afirmar que o material não sofre alterações durante o processo de medida, particularmente a altas temperaturas, este estudo deva ser alargado, efetuando mais repetições do mesmo e mantendo a amostra durante longos períodos de tempo em cada temperatura.

Os estudos preliminares conduzidos com vista a esclarecer os motivos pelos quais as amostras produzidas com diferentes parâmetros emitiam mais ou menos não se revelaram conclusivos. Assim, e em forma de continuação deste trabalho seria interessante fazer vários tipos de análise estrutural às novas amostras otimizadas como por exemplo a espectroscopia de Raman

que nos daria informação sobre os modos de vibração e rotação, SEM/EDS de modo a estudar a morfologia e composição química das amostras e FTIR para a identificação de possíveis impurezas. Além disso, também seria interessante o estudo mais aprofundado da reação SCS do YbAG:Er:Mo.

Assim, se todos estes testes forem feitos haverá a possibilidade de criar um termómetro ótico inovador contendo características únicas.

Bibliografia

- [1] X. Wang *et al.*, "Optical Temperature Sensing of Rare-earth Ion Doped Phosphors", *RSC Adv.*, vol. 5, no. 105, pp. 86219–86236, 2015.
- [2] A. Pandey and V. K. Rai, "Optical Thermometry Using FIR of Two Close Lying Levels of Different Ions in Y₂O₃:Ho³⁺--Tm³⁺--Yb³⁺ Phosphor," *Appl. Phys. B*, vol. 113, no. 2, pp. 221–225, 2013.
- [3] B. S. Cao *et al.*, "Multiple Temperature Effects on Up-conversion Fluorescences of Er³⁺-Yb³⁺-Mo⁶⁺ Codoped TiO₂ and High Thermal Sensitivity," *AIP Adv.*, vol. 5, no. 8, pp. 2158–3226, 2015.
- [4] X. Changfu, Y. Qibin, R. Guozhong, and L. Yunxin, "Pure Red Upconversion Emission From Yb₃Al₅O₁₂ Phase Doped With High Er³⁺ Concentration," *J. Alloys Compd.*, vol. 503, no. 1, pp. 82–85, 2010.
- [5] F. Wang and X. Liu, "Recent Advances in the Chemistry of Lanthanide-doped Upconversion Nanocrystals," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 4, pp. 976–989, 2009.
- [6] B. Dong, B. Cao, Y. He, Z. Liu, Z. Li, and Z. Feng, "Temperature Sensing and In Vivo Imaging by Molybdenum Sensitized Visible Upconversion Luminescence of Rare-Earth Oxides," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 15, pp. 1987–1993, 2012.
- [7] F. Zhang, *Photon Upconversion Nanomaterials*. Heidelberg Berlin, DE: vol. 44. Springer, 2015.
- [8] H. Dong, L. D. Sun, and C. H. Yan, "Energy Transfer in Lanthanide Upconversion Studies for Extended Optical Applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 6, pp. 1608–1634, 2015.
- [9] G. Chen, H. Qiu, P. N. Prasad, and X. Chen, "Upconversion Nanoparticles : Design , Nanochemistry , and Applications in Theranostics," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 10, pp. 5161–5214, 2014.
- [10] J. Chen and J. X. Zhao, "Upconversion Nanomaterials: Synthesis, Mechanism, and Applications in Sensing," *Sensors*, vol. 12, no. 3, pp. 2414–2435, 2012.
- [11] C. Lin, M. T. Berry, R. Anderson, S. Smith and P. S. May, "Highly Luminescent NIR-to-Visible Upconversion Thin Films and Monoliths Requiring No High-Temperature Treatment," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 14, pp. 3406–3413, 2009.
- [12] C. Ronda, *Luminescence: From Theory to Applications*. Weinheim, DE: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [13] M. V. DaCosta, S. Doughan, Y. Han and U. J. Krull, "Lanthanide Upconversion Nanoparticles and Applications in Bioassays and Bioimaging: A Review," *Anal. Chim. Acta*, vol. 832, pp. 1–33, 2014.
- [14] M. Haase and H. Schäfer, "Upconverting Nanoparticles," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, no. 26, pp. 5808–5829, 2011.
- [15] D. R. Gamelin and H. U. Gudel, *Upconversion Processes in Transition Metal and Rare Earth Metal Systems*. Heidelberg Berlin, Germany: Springer, 2001.
- [16] D. R. Gamelin and H. U. Gu, "Design of Luminescent Inorganic Materials : New Photophysical Processes Studied by Optical Spectroscopy," *Acc. Chem. Res.*, vol. 33, no. 4, pp. 235–242, 2000.

- [17] S. A. Wade, S. F. Collins and G. W. Baxter, "Fluorescence Intensity Ratio Technique for Optical Fiber Point Temperature Sensing," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 8, pp. 4743–4756, 2003.
- [18] A. S. Souza *et al.*, "Highly-sensitive Eu^{3+} Ratiometric Thermometers Based on Excited State Absorption With Predictable Calibration," *R. Soc. Chem.*, vol. 8, no. 9, pp. 5327–5333, 2016.
- [19] F. Li, J. Ran, M. Jaroniec and S. Z. Qiao, "Solution Combustion Synthesis of Metal Oxide Nanomaterials for Energy Storage and Conversion," *R. Soc. Chem.*, vol. 7, pp. 17590–17610, 2015.
- [20] A. Varma, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev and K. V. Manukyan, "Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 23, pp. 14493–14586, 2016.
- [21] S. L. González-cortés and F. E. Imbert, "Applied Catalysis A : General Fundamentals , Properties and Applications of Solid Catalysts Prepared by Solution Combustion Synthesis (SCS)," *Applied Catal. A: Gen.*, vol. 452, pp. 117–131, 2013.
- [22] A. K. Alves, C. P. Bergmann and F. A. Berutti, *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials*. Heidelberg Berlin, DE: Springer, 2013.
- [23] N. R. De Tacconi *et al.*, "Photocatalytic Generation of Syngas Using Combustion-synthesized Silver Bismuth Tungstate," *ChemPhysChem*, vol. 13, no. 12, pp. 2945–2955, 2012.
- [24] M. Lackner, *Combustion Synthesis: Novel Routes to Novel Materials*. Vienna, Austria: Bentham Sci. Publ. , 2010.
- [25] F. T. Li, *et al.*, "Photocatalytic Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene Under Simulated Sunlight Irradiation With Mixed-phase Fe_2O_3 Prepared by Solution Combustion," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, pp. 1455–1462, 2012.
- [26] L. E. Shea, M. Collins and D. Hirschfel, "Combustion Synthesis and Effects of Processing Parameters on Physical Properties of Alpha-alumina," *Am. Ceram. Soc.*, 2000.
- [27] L. E. Shea, J. McKittrick, O. A. Lopez and E. Sluzky, "Synthesis of Red-Emitting, Small Particle Size Luminescent Oxides Using an Optimized Combustion Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, no. 12, pp. 3257–3265, 1996.
- [28] K. Laishram, R. Mann and N. Malhan, "Single step synthesis of yttrium aluminum garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) nanopowders by mixed fuel solution combustion approach," *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 8, pp. 3743–3746, 2011.
- [29] S. T. Aruna and K. S. Rajam, "Mixture of Fuels Approach for the Solution Combustion Synthesis of Al_2O_3 – ZrO_2 Nanocomposite," *Mater. Res. Bull.*, vol. 39, no. 2, pp. 157–167, 2004.
- [30] M. Agthe, "Rare Earth Oxide Nanopowder (RE = Nd, Eu, Gd, Ho, Y, Yb) by Combustion Synthesis, Sulfation and Calcination : Role of the Initial Structure," M. S. Thesis, Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering, LTU, Luleå, SE, 2011.
- [31] R. Costa, "Synthesis and Characterization of Ytterbium Aluminium Garnet Doped With Erbium and Molybdenum for Optical Thermometry Applications," M. S. Thesis, Department of Physics, UA, Aveiro, PT, 2017.
- [32] P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*. Burlington New Jersey, EUA: McGraw-Hill Companies, 2003.
- [33] J. F. C. Carreira, N. Ben Sedrine, T. Monteiro and L. Rino, "YAG:Dy – Based Single White Light Emitting Phosphor Produced by Solution Combustion Synthesis," *J. Lumin.*, vol. 183, pp. 251–258, 2017.
- [34] Y. Waseda, E. Matsubara and K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography Introduction*,

Examples and Solved Problems. Heidelberg Berlin, DE: Springer, 2011.

- [35] B. S. Cao, Y. Y. He, Z. Q. Feng, Y. S. Li and B. Dong, "Optical Temperature Sensing Behavior of Enhanced Green Upconversion Emissions From Er–Mo:Yb₂Ti₂O₇ Nanophosphor," *Sensors Actuators B: Chem.*, vol. 159, no. 1, pp. 8–11, 2011.
- [36] V. M. Bachmann, "*Studies on Luminescence and Quenching Mechanisms in Phosphors for Light Emitting Diodes*," M. S. Thesis, Debye Institute, UU, Utrecht, NL, 2007.
- [37] J. Krustok, H. Collan and K. Hjelt, "Does the Low-temperature Arrhenius Plot of the Photoluminescence Intensity in CdTe Point Towards an Erroneous Activation Energy?," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 3, pp. 1442–1445, 1997.
- [38] V. X. Ho *et al.*, "Photoluminescence Quantum Efficiency of Er Optical Centers in GaN Epilayers," *Sci. Rep.*, vol. 7, pp. 1–7, 2017.